

MISE AU POINT DE MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE POUR
L'ÉLECTROOXYDATION DES CYANURES

Par

Pascale Therrien

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-56976-4

Le 23^{fév} 1999, le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Jacques Giguère
Département de chimie _____

Membre: M. Hugues Ménard
Département de chimie _____

Membre: M. Jean-Marc Lalancette
Département de chimie _____

SOMMAIRE

Dans les travaux qui sont présentés dans ce mémoire, les matériaux d'électrode à base de nickel et d'oxyde d'étain furent développés afin d'être utilisés lors de la destruction des cyanures par électrooxydation.

Tout d'abord, les électrodes de nickel ont été étudiées et elles ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par voltampérométrie cyclique à balayage. Les performances des plaques de nickel et des poudres de nickel vis-à-vis l'oxydation anodique des cyanures ont été vérifiées en effectuant diverses électrolyses en présence de cyanures et dans diverses conditions. Les électrodes de poudre de nickel pressée sont les plus performantes pour l'électrooxydation des cyanures.

À l'aide d'un appareil, mis au point au laboratoire, il est possible de déposer un film d'oxyde d'étain sur un support de verre ou de nickel simplement en trempant le support dans une solution d'alkoxyde d'étain. Cette méthode est connue sous le nom de sol-gel. Il est possible, en contrôlant divers paramètres d'obtenir un film de 100nm d'épaisseur. De plus, cette technique permet de modifier la nature du film par l'introduction d'antimoine dans la matrice du film d'oxyde d'étain. Ces films ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage afin de vérifier l'effet des divers paramètres sur le film. De plus, des études voltampérométriques ont permis de mettre en évidence l'influence du film sur une électrode de nickel lors de l'oxydation des cyanures. Enfin, les films d'oxyde d'étain déposés sur du nickel ont été utilisés pour l'électrooxydation des cyanures. Toutefois, les performances de ces électrodes sont moindres que les électrodes de poudre de nickel pressée.

Enfin, les électrodes de poudre de nickel pressée ont été utilisées pour détruire les ferrocyanures. Les résultats ne sont pas assez concluants pour appliquer cette technologie en industrie. Cependant, des études sur la destruction des thiocyanates à l'aide de ces électrodes donnent de très bon résultats.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier et à exprimer mon profond respect à mon directeur de recherches, le professeur Hugues Ménard, pour son support technique et moral tout au long de mon travail. Ses nombreux conseils m'ont permis de progresser rapidement et d'élargir mes connaissances en chimie. J'ai apprécié sa grande humilité qui fait de lui un personnage ouvert et compréhensif envers ses étudiants.

Je souhaite remercier M. Breton, P. Magny et I. Lévesques pour leur support technique apporté tout au long de mon travail.

Je tiens à remercier mes collègues de travail D. Miousse, S. Simard, P. Dabo, F. Laplante pour leurs nombreux conseils et l'influence positive qu'ils ont eu sur mon travail. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à S. Blais et S. Beauchemin pour leur support moral et leur dévouement à mon égard.

Je remercie les membres de ma famille et D. Bélanger pour leur soutien constant et leur encouragement.

Je remercie également le CRSNG pour le support financier relié à ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE 1 - THÉORIE	 7
1.1 Mécanismes de décomposition des cyanures par voie électrochimique	7
1.2 Électrodes utilisées dans la littérature pour la destruction des cyanures.....	8
1.2.1 Qualités requises d'une anode performante.....	8
1.2.2 Électrode de graphite et d'acier inoxydable.....	9
1.2.3 Électrode d'oxyde de plomb	10
1.2.4 Électrode d'oxyde de cuivre électrodéposé	11
1.2.5 Électrode de platine.....	12
1.3 Électrode de nickel pour la destruction des cyanures	13
1.3.1 Avantages et désavantages de l'électrode de nickel	13
1.3.2 Oxyde de nickel	13
1.3.3 Électrode de nickel en présence de cyanures.....	16
1.3.4 Électrode de poudre de nickel.....	18
1.4 Électrode d'oxyde d'étain	20
1.4.1 Les propriétés de l'oxyde d'étain.....	20
1.4.2 Avantages et désavantages de l'électrode d'oxyde d'étain.....	21
1.4.3 Mécanisme d'oxydation des cyanures	21
1.4.4 Préparation des électrodes d'oxyde d'étain par sol-gel	22

CHAPITRE 2 - PARTIE EXPÉRIMENTALE	25
2.1 Préparation des électrodes	25
2.1.1 Électrodes de nickel	25
2.1.1.1 À base de plaque de nickel	25
2.1.1.2 À base de poudre de nickel	25
2.1.1.3 À base de poudre de nickel-aluminium	26
2.1.2 Électrodes d'oxyde d'étain	26
2.1.2.1 Préparation de SnO ₂ par immersion	26
2.1.2.2 Préparation de SnO ₂ par précipitation	26
2.1.2.3 Préparation de SnO ₂ par sol-gel	27
2.2 Électrolyses	31
2.2.1 Cellule d'électrolyse	31
2.2.2 Solutions	31
2.3 Caractérisation des électrodes	32
2.3.1 Microscope électronique à balayage	32
2.3.2 Microanalyse élémentaire	33
2.3.3 Diffraction des rayons X	33
2.3.4 Voltampérométrie cyclique	33
2.3.5 Mesure de la résistance du film mince	35
2.4 Analyse des cyanures	36
2.4.1 Électrode spécifique aux ions cyanures	36
2.4.2 Chromatographie ionique	36
2.4.3 Analyseur de carbone (TOC)	37
2.5 Analyse des ferricyanures de potassium	38
2.5.1 Chromatographie ionique	38
2.5.2 Spectroscopie UV-vis	38
2.6 Analyse des thiocyanates de potassium	38
2.6.1 Spectroscopie UV-vis	39

CHAPITRE 3 - DESTRUCTION DES CYANURES À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE DE NICKEL	40
3.1 Introduction	40
3.2 Étude sur les plaques de nickel	40
3.2.1 Traitements thermiques et chimiques	41
3.2.1.1 Préparations des échantillons.....	41
3.2.1.2 Analyses morphologiques.....	42
3.2.1.3 Destruction des cyanures	45
3.2.1.4 Discussion.....	46
3.2.2 Traitements électrochimiques	47
3.2.2.1 Destruction des cyanures	47
3.2.2.2 Analyses morphologiques.....	50
3.2.2.3 Discussion.....	53
3.2.3 Études des plaques de nickel par voltampérométrie cyclique	53
3.2.4 Reproductibilité	56
3.2.5 Plaque de nickel nettoyée par jet de sable	56
3.3 Électrode de poudre de nickel pressée	57
3.3.1 Reproductibilité	57
3.3.2 Effets de la concentration de la soude	59
3.3.3 Effets de la concentration du fluor.....	60
3.3.4 Effets du courant	62
3.3.5 Influence de la température.....	65
3.3.6 Comparaison des performances de différentes électrodes de platine et de nickel	66
3.3.7 Effets de la concentration des cyanures	68
3.3.8 Électrode de nickel de Raney.....	70
3.4 Conclusion.....	72

CHAPITRE 4 - DESTRUCTION DES CYANURES À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE D'OXYDE D'ÉTAIN.....	73
4.2 Préparation de SnO ₂ par immersion.....	73

4.3 Préparation de SnO ₂ par précipitation.....	75
4.4 Préparation de l'oxyde d'étain par sol-gel	76
4.4.1 Préparation de la solution d'alkoxyde d'étain	76
4.4.2 Effets de la température de cuisson	80
4.4.3 Effets du gaz utilisé lors de la cuisson.....	85
4.4.4 Effets de la vitesse de trempage.....	86
4.4.5 Effets du dopage avec l'antimoine.....	86
4.4.6 Effets du nombre de trempage	88
4.4.7 Reproductibilité	91
4.4.8 Étude des électrodes d'oxyde d'étain par voltampérométrie cyclique	92
4.4.8.1 Effets du dopage	93
4.4.8.2 Effets du nombre de trempages	94
4.4.8.3 Étude des électrodes d'oxyde d'étain en présence de cyanures	95
4.4.8.4 Reproductibilité des électrodes d'oxyde d'étain	98
4.4.8.5 Effets des chlorures sur les électrodes d'oxydes d'étain	99
4.4.9 Caractérisations morphologiques.....	99
4.4.10 Destruction des cyanures à l'aide d'une électrode d'oxyde d'étain	102
 CHAPITRE 5 -DESTRUCTION DES FERROCYANURES ET DES THIOCYANATES ..	104
5.1 Introduction.....	104
5.2 Destruction des ferrocyanide et des ferricyanide	104
5.2.1 Destruction par voie électrochimique.....	105
5.2.2 Ozonolyse	105
5.2.3 Décomplexation à l'aide de EDTA.....	106
5.3 Destruction des thiocyanates par oxydation anodique	108
 CONCLUSION	111
 BIBLIOGRAPHIE.....	113

LISTE DES FIGURES

1.	Voltammogramme du nickel dans NaOH 1M, 10 mVs ⁻¹	14
2.	Diagramme potentiel-pH du système Ni-H ₂ O	15
3.	Voltammogramme d'une électrode à disque tournante de nickel, 15 Hz, NaOH 1M et 10 ⁻² M NaCN, vitesse de balayage de 0,2 Vs ⁻¹	17
4.	Unité de base de la structure cristalline de SnO ₂	21
5.	Mécanisme simplifié de l'hydrolyse de l'alkoxyde	24
6.	Four pour la fabrication d'électrodes d'oxyde d'étain.....	28
7.	Cellule d'électrolyse.....	32
8.	Cellule électrochimique	34
9.	Modèle des quatre pointes.....	35
10.	Diffractogramme de l'électrode réduite et de l'électrode réduite et oxydée.....	43
11.	Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite et oxydée (x 1000)	44
12.	Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite et oxydée (x 5000)	44
13.	Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite (x 1000)	45
14.	Destruction des cyanures à l'aide de différentes électrodes de nickel.....	46
15.	Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel pur.....	48
16.	Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel réduite	48
17.	Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel réduite et oxydée.....	49
18.	Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée après une électrolyse	51
19.	Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée après une activation cathodique	52
20.	Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée activée cathodiquement et ayant subi une électrolyse (x 5000).....	52
21.	Voltammogramme de la plaque de nickel en présence de différentes concentrations de cyanures, KOH 1M, 50 mVs ⁻¹	54
22.	Voltammogramme de la plaque de nickel, KOH 1M, 50 mVs ⁻¹	55

23.	Comparaison entre la plaque de nickel polie et la plaque de nickel nettoyée par jet de sable sur la cinétique de l'oxydation des cyanures	57
24.	Tests de reproductibilité de l'électrode de platine platinisé.....	58
25.	Tests de reproductibilité des électrodes de poudre de nickel.....	59
26.	Effets de la concentration de NaOH sur l'électrolyse	60
27.	Effets de la concentration du fluor sur l'électrolyse	61
28.	Effets du fluor sur l'électrode de platine.....	62
29.	Effets du courant sur l'électrode de platine platinisé	63
30.	Effets du courant sur l'électrode de nickel.....	64
31.	Effets de la température pour l'électrode de nickel	65
32.	Comparaisons des électrodes de nickel et de platine	66
33.	Meilleures performances pour l'électrode de nickel et de platine	67
34.	Effets de la concentration de cyanures.....	68
35.	Logarithme naturel de la concentration de cyanures en fonction du temps.....	69
36.	Performance de l'électrode de nickel de Raney.....	71
37.	Destruction des cyanures à l'aide d'une électrode d'oxyde d'étain fabriquée par immersion.....	74
38.	Destruction de cyanures à l'aide d'une électrode de poudre d'oxyde d'étain	75
39.	Spectre RMN ^1H de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ dans MeOH-D_4	78
40.	Spectre RMN ^1H de $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ dans MeOH-D_4	78
41.	Analyse thermogravimétrique de l'alkoxyde d'étain.....	79
42.	Diffractogramme de l'oxyde d'étain cuit à différentes températures	80
43.	Micrographie de l'oxyde d'étain à 300°C, 1 heure sous O_2 (grossissement x 1500)	81
44.	Micrographie de la surface de l'oxyde d'étain à 350°C, 1 heure sous O_2 (x 1500).....	82
45.	Micrographie de l'oxyde d'étain obtenu à une température de 500°C, 1 heure sous O_2 (grossissement x 20000).....	82
46.	Diffractogramme de l'oxyde d'étain à différents temps de cuisson	83
47.	Diffractogramme de l'oxyde d'étain cuit à 500°C pendant 24 heures sous atmosphère d'oxygène.....	84
48.	Diffractogramme du film d'oxyde d'étain cuit sous différentes atmosphères.....	85

49.	Micrographie du film d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine	89
50.	Vue en coupe d'un film d'oxyde d'étain dopé (grossissement x 5000).....	89
51.	Effets du nombre de trempages sur la résistance du film d'oxyde d'étain	91
52.	Voltammogramme du film d'oxyde d'étain commercial et fabriqué au laboratoire	93
53.	Voltammogramme du film d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine	94
54.	Voltammogramme des électrodes d'oxyde d'étain non dopées ayant subi divers trempages. KOH 1M, 50 mV/s	95
55.	Voltammogramme de l'oxyde d'étain non dopé en présence de diverses concentrations de cyanures, KOH 1M, 50 mV/s	97
56.	Voltammogramme des électrodes d'oxyde d'étain non dopées et dopées ayant subi 6 trempages en présence de cyanures, KOH 1M, 50 mV/s	97
57.	Reproductibilité des voltammogrammes pour l'électrode d'oxyde d'étain non dopé ayant subi 6 trempages, KOH 1M, 50mV/s	98
58.	Micrographie de l'électrode d'oxyde d'étain après un conditionnement de 25 cycles....	99
59.	Électrode d'oxyde d'étain non dopée après un conditionnement de 25 cycles (mapping)	100
60.	Électrode d'oxyde d'étain dopée à l'antimoine (mapping).....	102
61.	Performances de diverses électrodes vis-à-vis l'oxydation des cyanures	103
62.	Structure de EDTA.....	107
63.	Électrolyse des thiocyanates à différentes températures.....	108
64.	Effets de la présence de cyanures sur la destruction des thiocyanates.....	109

LISTE DES TABLEAUX

1.	Concentrations limites de cyanures.....	3
2.	Concentration en cyanures dans les eaux usées pour différentes activités industrielles (eaux brutes).....	3
3.	Paramètres de l'électrolyse pour l'électrode de nickel	65
4.	Pentes des droites du \ln de la concentration en fonction du temps.....	70
5.	Capacité de la double couche des électrodes de nickel.....	71
6.	Résistances obtenues pour les films d'oxyde d'étain non dopés et dopés à l'antimoine.....	87
7.	Épaisseur des films d'oxyde d'étain en fonction du nombre de trempages.....	90

INTRODUCTION

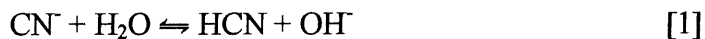
Depuis ces vingt dernières années, une des priorités principales de l'humanité est la protection de la planète contre la dégradation de l'environnement. Il a fallu plusieurs années afin de comprendre la nature et l'ampleur des problèmes reliés à la pollution. De nos jours, plusieurs spécialistes, les industriels ainsi que les gouvernements travaillent afin de limiter cette pollution et de contrer le problème à la source. Il s'agit d'améliorer les procédés industriels, de recycler les produits et de traiter les déchets dès leur production. Donc, la chimie joue un rôle crucial afin de déterminer la nature, la quantité de polluants et trouver des méthodes afin d'éliminer ces produits toxiques.

La pollution de l'eau provient principalement du déversement des produits chimiques utilisés dans l'agriculture, du déversement de déchets ménagers ainsi que de l'évacuation des effluents industriels liquides. Au Québec, les eaux résiduaires provenant des activités métallurgiques sont les principales sources de cyanures. Les usines d'extraction et de récupération des métaux précieux, or et argent, utilisent la cyanuration dans le procédé d'extraction (1). Les usines de placage emploient aussi les cyanures dans leur procédé. L'une des étapes du procédé consiste à plonger le métal ou l'acier dans un bain à base de cyanure alcalin dissous. Ces usines se retrouvent avec une importante quantité de cyanures à détruire puisque le bassin cyanuré doit être renouvelé à intervalles réguliers (1). L'acide cyanhydrique et les cyanures sont produits aussi dans plusieurs autres domaines :

- Dans les procédés photographiques
- Dans les fertilisants
- Les fours à coke
- La cémentation de l'acier
- Dans la fabrication de pigments

Ces divers procédés utilisent ou libèrent des sulfocyanures peu toxiques, des cyanures complexés toxiques et des cyanures libres très toxiques.

Les sels cyanurés alcalins et alcalino-terreux, tels NaCN, KCN, Ca(CN)₂, sont solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, ils libèrent des ions CN⁻ qui peuvent former des sels ou des complexes insolubles, demeurer sous forme dissociée où se combiner à l'eau pour former l'acide cyanhydrique :



Cette réaction dépend du pH, de la température et de la force ionique de l'eau. L'acide cyanhydrique est peu dissocié à un pH=7 ± 1. Donc cet acide ainsi que l'ion dissocié CN⁻ sont susceptibles de créer des interférences dans le milieu aquatique.

La molécule de HCN a un pouvoir de pénétration dans les tissus beaucoup plus élevé que celui des ions CN⁻. En effet, les cyanures sont très néfastes pour les poissons surtout au niveau respiratoire. Le poisson meurt rapidement car sa capacité à consommer l'oxygène diminue. De plus, les cyanures liés à des métaux lourds s'accumulent dans la chaîne alimentaire et peuvent provoquer la disparition de certaines espèces. Le poisson exposé à de très faibles concentrations peut survivre pour une longue période, mais il sera dans un état d'anesthésie et il ne fera aucun effort pour nager (1). D'ailleurs aux Philippines, le cyanure a été utilisé jusqu'à présent pour capturer les poissons tropicaux des récifs de corail. Le cyanure rend évidemment la pêche beaucoup plus facile, mais il tue d'autres poissons, des mollusques et des crustacés ainsi que leurs œufs. De plus, il détruit le massif corallien et met en danger la santé des pêcheurs.

Pour l'humain, le cyanure est tout aussi néfaste. L'ingestion de moins 100 mg de cyanure de sodium ou de potassium, ou l'inhalation de quelques bouffées d'acide cyanhydrique peut être très néfaste. L'acide cyanhydrique est un asphyxiant puissant et son action est très rapide (1).

Il prive les tissus d'oxygène et la mort survient au bout de quelques minutes. Les différentes concentrations limites de cyanures dans différents milieux sont énumérées au tableau (1).

Tableau 1. Concentrations limites de cyanures

Milieu	Secteur	Concentrations limites
vie aquatique	poissons	0.005 mg/l (2)
homme	eau potable	0.05 mg/l (3)

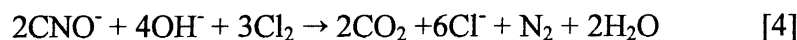
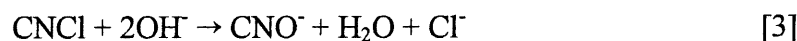
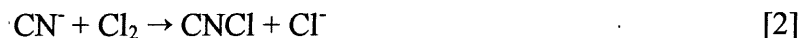
Au Canada, les compagnies rejettent environ 25 000 tonnes d'effluents de cyanures libres (4). La concentration en cyanure de ces rejets dépasse largement les concentrations limites. La quantité de cyanure dans les effluents varie beaucoup en fonction de sa source. En fait, l'échelle de concentration varie de 50 à 64000 ppm (5). Le tableau (2) reporte les différentes concentrations en cyanures dans les eaux usées pour différentes activités industrielles.

Tableau 2. Concentration en cyanures dans les eaux usées pour différentes activités industrielles (eaux brutes)

Sources industrielles	Concentration (mg/l)
Eaux de l'évaporateur à voie humide d'un haut fourneau	0,2 à 48,5
Eaux de l'évaporateur à voie humide de l'industrie des ferroalliages	0,7 à 5,4
Effluent d'une cokerie-condensat du système de refroidissement	2736
Liqueur de l'unité d'ammoniaque d'une usine de coke	2 à 60
Effluent d'une cokerie	10 à 110
Effluent du procédé de blanchiment de film couleur	71
Extraction du minerai d'or	18,2 à 22,3
Solution de bains de placage de cuivre	15000 à 67000
Solution de bains de placage d'argent	12000 à 60000
Solution de bains de placage de zinc	4000 à 64000

Une directive canadienne permet aux industries minières une concentration de 0.1 mg/l en cyanures oxydables et 1.5 mg/l en cyanures totaux dans leurs effluents finaux non dilués (6). C'est pourquoi plusieurs scientifiques s'intéressent aux diverses méthodes afin de traiter ces effluents. L'amélioration de l'efficacité des techniques de traitement pour détruire les cyanures permet de minimiser les quantités de cyanures émises et d'obtenir des effluents compatibles avec l'environnement.

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour éliminer les cyanures. La destruction des cyanures par la chlorination est une technique industrielle établie depuis longtemps. Les cyanures sont partiellement oxydés en cyanate (CNO^-) ou complètement oxydés en dioxyde de carbone et en azote gazeux. Pour ce faire, on introduit du chlore gazeux et de l'hydroxyde de sodium dans la solution contaminée. L'oxydation donne lieu aux réactions suivantes (7) :



La réaction [2] est rapide et elle est indépendante du pH. La réaction [3] est lente et demande un milieu très basique. L'oxydation des cyanates en CO_2 et en N_2 est très lente à des pH plus grands que 10, mais est relativement plus rapide à des pH plus bas que 9. Donc, l'oxydation complète des cyanures demande un contrôle sévère du pH.

Ce sont sensiblement les mêmes réactions qui se produisent en ajoutant directement de l'hypochlorite de sodium dans la solution de cyanures (8). Le coût du traitement est plus élevé, mais la manipulation est beaucoup moins dangereuse. Le problème majeur associé à la chlorination alcaline survient lorsqu'on est en présence de complexes métalliques. Dans ce cas, les complexes ne sont pas complètement décomposés et le métal, libéré par l'oxydation, précipite (9). Ce précipité se retrouve au fond de la solution et l'usine doit aussi s'en départir.

De plus, lorsque l'effluent a une concentration élevée en cyanures, il y a possibilité de dégagement de gaz toxiques de chlorure de cyanogène.

Une autre méthode chimique utilisée est le traitement des cyanures par l'ozone. L'oxydation complète des cyanures est lente. Les complexes de zinc, nickel et cuivre sont facilement détruits toutefois les complexes de cobalt sont très résistants à ce traitement. L'utilisation de catalyseurs comme le fer, le cuivre ou le manganèse est requise (7). Le peroxyde d'hydrogène est aussi utilisé. Toutefois, ces applications sont limitées spécifiquement au bain de placage de zinc et de cadmium. De plus, seulement la conversion des ions cyanures en cyanates est possible. Le stockage des produits est dangereux puisqu'il y a risque d'explosion par réaction en chaîne.

Des complexants, tels que des complexes de fer ou de nickel, sont employés dans certains cas pour éliminer les cyanures. La destruction se fait sans danger et le prix de revient est modique. Le complexant utilisé est le sulfate ferreux que l'on ajoute à la solution de cyanures ayant un pH entre 7.5 et 10.5. Ce dernier est converti en hydroxyde ferreux qui réagit avec le cyanure pour former le ferrocyanure (7). Cette réaction est très lente lorsque les solutions de cyanures sont très diluées. Il est surtout utilisé en solution concentrée de cyanures. Le complexe de ferrocyanure est peu toxique, mais les boues peuvent libérer des cyanures sous l'effet de la lumière. De plus, ce procédé est non applicable aux effluents contenant du cuivre et du nickel et aux bains de rinçage.

Les sites miniers Kiena, Casa-Berardi Est et East Malartic utilisent le procédé SO_2 -air d'Inco. Ce traitement oxyde les cyanures en cyanates au cours d'une réaction chimique à l'aide de dioxyde de soufre, d'oxygène et d'un catalyseur (cuivre) (6). Le principal avantage de ce procédé est la courte durée du traitement. Par contre, le dioxyde de soufre présente un risque potentiel pour la santé des travailleurs et nécessite de grandes précautions pour la manutention et l'entreposage.

L'oxydation chimique des effluents par le chlore ou par l'ozone est appropriée seulement pour les solutions de cyanures relativement diluées et c'est une méthode assez dispendieuse. Les méthodes électrochimiques sont une alternative aux méthodes chimiques. La destruction de rejets cyanurés à concentration élevée est facilement réalisable par voie électrochimique. L'oxydation anodique des ions cyanures est une méthode intéressante car elle est moins coûteuse et elle permet de remédier à l'utilisation de produits chimiques dangereux et à la formation de gaz toxiques contenant du chlore. De plus, cette technique permet de décomposer les cyanures à l'anode et collecter les métaux lourds à la cathode simultanément ainsi il n'y a pas de boues toxiques formées. Les produits formés sont gazeux : CO_2 , N_2 et NH_3 . Enfin, cette méthode requiert un équipement simple et demande peu d'attention.

Les techniques électrochimiques ont longtemps été limitées par leur faible efficacité pour détruire les solutions de cyanures diluées. Toutefois, l'arrivée sur le marché de nouveaux matériaux d'électrodes a permis d'augmenter l'efficacité de cette méthode. De nos jours, il est possible de traiter les effluents cyanurés dilués à des concentrations inférieures au mg/litre (10).

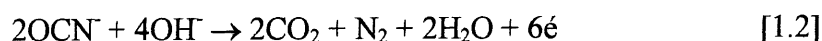
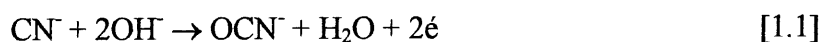
CHAPITRE 1

THÉORIE

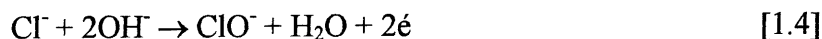
1.1 Mécanismes de décomposition des cyanures par voie électrochimique

Ce fut au siècle dernier que l'on observa pour la première fois que les radicaux CN^\cdot peuvent être anodiquement oxydés. Schlagdenhauffen (11) rapporta, en 1863, la formation de dioxyde de carbone et d'ammoniaque lorsque le cyanure de potassium est électrolysé sur une électrode de platine. Depuis cette découverte, l'oxydation électrochimique des cyanures fut le sujet de plusieurs publications (12-16).

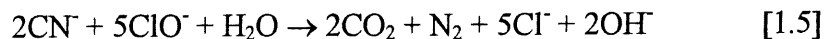
Il existe trois méthodes pour traiter électrochimiquement les cyanures. La première méthode est l'oxydation anodique directe des cyanures. Il est généralement admis, qu'en milieu alcalin, la réaction suit les étapes suivantes (15,17) :



La deuxième méthode est basée sur la libération in-situ de composés chlorés par l'électrolyse des effluents cyanurés en présence de chlore dissout. L'ion cyanure est détruit par un agent oxydant, par exemple l'hypochlorite, généré par l'électrolyse (15).



La réaction finale obtenue est :



Cette méthode est utilisée pour traiter les eaux de rinçage qui sont peu concentrées en cyanures. Toutefois, par cette méthode le métal précipite et la solution doit être filtrée (18).

La troisième approche consiste à générer in situ des ions métalliques qui réagissent avec les ions cyanures pour former des sels métalliques insolubles.

Pour les solutions concentrées en cyanures l'oxydation anodique directe des cyanures est préférable. En utilisant une cellule électrochimique simple cette technique permet de détruire les cyanures jusqu'à de très faibles concentrations (1 mg/l).

1.2 Électrodes utilisées dans la littérature pour la destruction des cyanures

Le traitement électrochimique des effluents a pris de l'ampleur ces dernières années grâce au développement de nouveaux réacteurs ou cellules électrochimiques ainsi que de nouveaux matériaux d'électrodes. Les systèmes électrolytiques utilisent des cellules à deux électrodes : une anode et une cathode. La cathode est habituellement constituée d'un matériau peu coûteux. Toutefois, une attention particulière est portée pour le choix des divers matériaux utilisés pour la fabrication de l'anode.

1.2.1 Qualités requises d'une anode performante

Le rendement d'une électrolyse dépend de la forme géométrique de la cellule, de l'agitation et surtout des performances de l'anode. Cette dernière doit avoir certaines caractéristiques afin d'obtenir des résultats remarquables :

- Capable d'opérer dans les milieux basiques (pH=12)
- Capable de travailler à des potentiels d'oxydations relativement positifs (0,97 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (19))
- Aire de surface spécifique élevée
- Stabilité chimique et électrochimique
- Résistante
- Conductibilité élevée
- Surtension élevée de dégagement d'oxygène

Plusieurs électrodes sont utilisées aujourd'hui pour détruire les cyanures donnant des performances plus ou moins bonnes.

1.2.2 Électrode de graphite et d'acier inoxydable

Les électrodes en acier inoxydable ont la réputation d'avoir une faible résistance à la corrosion donc elles sont peu utilisées pour la destruction des cyanures en industrie.

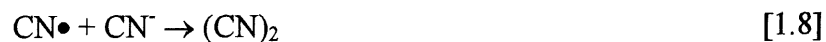
Les électrodes de graphites ont aussi été étudiées. Arikado *et al.* (20) ont proposé les mécanismes d'oxydation des cyanures sur cette électrode. Ils supposent que l'oxyde formé à la surface de l'électrode ne prend pas part à la réaction d'oxydation des cyanures. Ils divisèrent les différentes réactions selon la concentration en OH⁻.

À haute concentration d'ion OH⁻ :



À faible concentration d'ion OH⁻ :



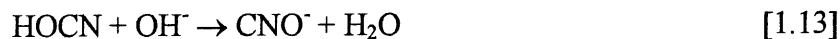


Ces électrodes sont peu coûteuses. Toutefois, elles ont une faible densité de courant. Elles sont peu utilisées en industrie car elles se décomposent avec le temps pour former du CO_2 .

1.2.3 Électrode d'oxyde de plomb

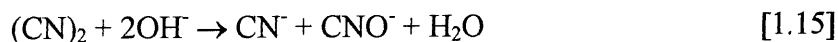
L'oxyde de plomb peut être déposé sur du titane ou sur l'acier inoxydable. Ces électrodes peuvent être un compromis entre une bonne efficacité et une certaine résistance à la corrosion. Hine *et al.* (21) proposent 2 mécanismes d'oxydation des cyanures :

Mécanisme 1 :



Mécanisme 2 :





La destruction des cyanures est efficace si la solution contient une quantité suffisante de OH^- . L'azulmine (polymère de HCN) est produite lors de l'électrolyse si le ratio de la concentration de OH^-/CN^- est petit. De plus, l'efficacité du courant pour la destruction des cyanures est abaissée lors de la présence d'ions métalliques puisqu'il y a formation de complexes d'ions. Il est à noter, aussi, que cette électrode a une faible résistance à la corrosion.

Le dépôt d'oxyde de plomb sur du carbone vitreux réticulé (17) augmente l'efficacité puisqu'il y a augmentation de l'aire de surface spécifique. Ces électrodes ont une bonne activité cinétique et sont plus résistantes à la corrosion.

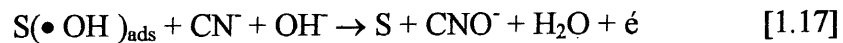
Ce type d'électrode est peu utilisé en industrie puisque son efficacité diminue de façon significative quand la concentration en cyanure est plus petite que 0,2 M. De plus, il y a toujours un risque de contamination de la solution avec le plomb.

1.2.4 Électrode d'oxyde de cuivre électrodéposé

Hine *et al.* (21) ont démontré que l'ajout d'une faible quantité de Cu^{2+} dans une solution alcaline de cyanures augmente l'efficacité de l'oxydation des cyanures sur l'électrode d'oxyde de plomb. Cette observation mena à la fabrication de matériaux d'électrodes actifs agissant comme des catalyseurs.

Wels et Johnson (19) déposèrent électrochimiquement un film de cuivre (CuO) sur un support d'acier inoxydable recouvert d'une fine couche de platine. Il s'agit simplement de plonger le support dans une solution de $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})$ et d'appliquer un courant anodique constant. L'électrode obtenue démontre une activité catalytique pour l'oxydation anodique des cyanures en milieu basique. Les auteurs proposent que les sites Cu^{3+} absorbent les radicaux hydroxyl

(• OH)_{ads} libérés par H₂O. Le mécanisme est décrit par les équations [1.16] et [1.17] où S représente les sites actifs à la surface de l'électrode.

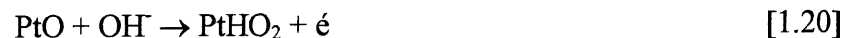


L'électrocatalyse a lieu par un transfert d'oxygène facilité par la formation de sites Cu³⁺ à la surface du film de CuO.

Le film à la surface est peu adhérent sur le support et il est susceptible de se dissoudre en présence d'une concentration élevée (> 1mM) de cyanures. C'est pour cette raison qu'il est presque impossible d'utiliser cette électrode pour le traitement industriel des effluents de cyanures.

1.2.5 Électrode de platine

L'électrode de platine peut être une plaque de platine ou du platine déposé électrochimiquement sur un support. Tamura *et al.* (22) utilisent une plaque de platine pour étudier le mécanisme d'oxydation des cyanures. D'après les résultats électrochimiques et chimiques, ils proposent un mécanisme, décrit par les équations [1.18] à [1.21], qui fait intervenir le PtHO₂.





Les électrodes de platine ont une faible efficacité de courant. L'oxydation des cyanures se produit à une vitesse relativement lente en absence d'ion chlorure. Ces électrodes sont non souhaitables pour l'électrolyse de rejets de cyanures industriels puisque le platine est très dispendieux.

Enfin, le support de titane est utilisé couramment pour déposer un ou plusieurs métaux catalytiques afin d'augmenter la vitesse de destruction des cyanures. Malheureusement, toutes ces électrodes à base de titane ne peuvent être utilisées en milieu fluorure en raison de la corrosion rapide de ce métal.

1.3 Électrode de nickel pour la destruction des cyanures

1.3.1 Avantages et désavantages de l'électrode de nickel

Le nickel est souvent utilisé comme matériau d'anode pour les électrolyses en lieu basique. Il est relativement peu dispendieux et démontre une forte résistance à la corrosion dans les électrolytes alcalins. Le nickel est capable de travailler à des potentiels relativement positifs. La réaction de dégagement de l'oxygène arrive à un potentiel de 0,70 V par rapport à Hg/HgO dans le KOH à 30°C pour une plaque de nickel nettoyée par jet de sable (23). De plus, il est très facile d'obtenir des électrodes de nickel, plaques et poudres, reproductibles.

Le point faible du nickel survient lorsque l'électrode est utilisée dans des solutions contenant du chlore. Le nickel est très sensible à la présence de faibles quantités de chlores et il se corrode.

1.3.2 Oxyde de nickel

En milieu alcalin la surface du nickel est recouverte d'un film d'oxyde de nickel. Plusieurs auteurs (16, 22, 25) ont étudié la nature et la composition de cet oxyde. Souza *et al.* (24) ont utilisé la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie ellipsométrique pour faire l'étude de l'oxydation du nickel dans une solution alcaline. La figure 1 montre le voltammogramme du nickel dans une solution de NaOH 1M. L'électrode a été polie et immergée dans une solution diluée de HCl et a subi une réduction cathodique à $-1,1 \text{ V}$ vs Hg/HgO dans NaOH 1M pendant 10 minutes. La vitesse de balayage est de 10 mVs^{-1} .

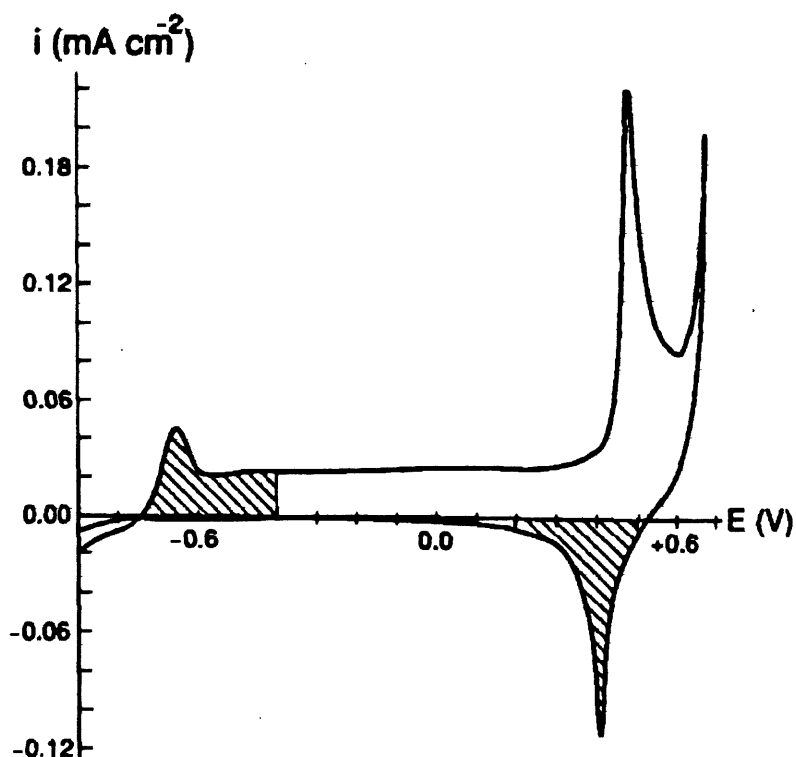


Figure 1. Voltammogramme du nickel dans NaOH 1M. La vitesse de balayage est de 10 mVs^{-1}

Le premier pic anodique entre $-0,9 \text{ V}$ et $-0,4 \text{ V}$ est dû à la formation d'un film compact $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ sur le nickel. La couche contient un mélange de Ni(OH)_2 et NiOOH et une couche supérieure de NiOOH lors du second pic anodique de $+0,4 \text{ V}$ à $+0,6 \text{ V}$. Cette couche supérieure est complètement réduite après le pic cathodique à un potentiel de $+0,2 \text{ V}$. À ce potentiel, la couche d'oxyde est composée d'un mélange de Ni(OH)_2 et de NiOOH . À des

potentiels très cathodiques (-0,9V) NiOOH est retrouvé à la surface de l'électrode. Si le potentiel est maintenu NiOOH est réduit en Ni(OH)₂ et ce dernier est très lentement réduit en Ni.

Les différentes formes d'oxyde à la surface du nickel dépendent beaucoup du pH. Kelsall a fait l'étude thermodynamique du système nickel-eau à 298 K (16). La figure 2 montre le diagramme du potentiel-pH obtenu par Kelsall en dissolvant du Ni⁺² ayant une activité de 10⁻³.

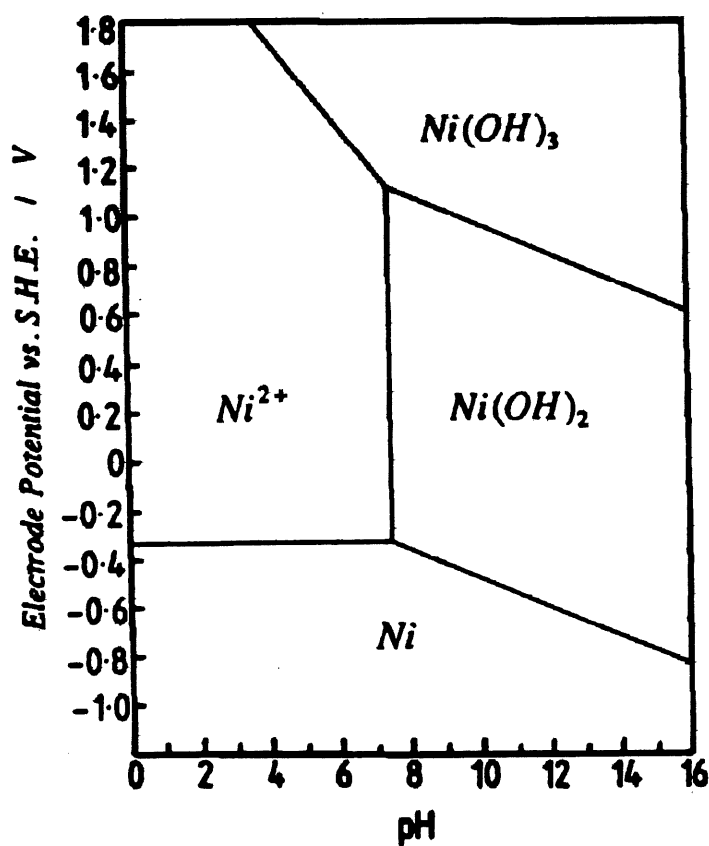


Figure 2. Diagramme potentiel-pH du système Ni-H₂O

Ce diagramme démontre très bien qu'à des pH d'environ 12 et à un potentiel en bas de 1,0V on est en présence de Ni(OH)₂ toutefois, on se retrouve en présence de Ni(OH)₃ si le potentiel est plus grand que 1,0V. Kelsall (26) a fait aussi l'étude en présence de cyanures afin de

mieux comprendre le mécanisme d'oxydation des cyanures avec des électrodes de nickel utilisées comme anode.

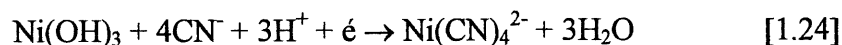
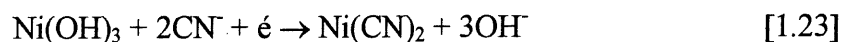
1.3.3 Électrode de nickel en présence de cyanures

Des calculs thermodynamiques ainsi que les diagrammes de potentiel-pH ont permis à Kelsall (16) de prédire les différentes espèces formées lors de l'oxydation des cyanures à l'aide d'une électrode de nickel. La composition à la surface du nickel dépend beaucoup du potentiel. À des potentiels élevés, il y a formation de Ni(OH)_3 . Cette couche d'oxyde sur le nickel est un substrat souhaitable pour oxyder les cyanures. Tout d'abord, en solution alcaline, la réduction du Ni(OH)_3 mène à la formation de Ni(OH)_2 ou de Ni(CN)_2 dépendant de la concentration de cyanures en solution. Ainsi, la présence de Ni(CN)_2 et Ni(OH)_2 cause la passivation du nickel.

À faible concentration de cyanures la réaction [1.22] est observée.



Toutefois, à haute concentration de cyanures Kelsall observe aussi les réactions [1.23] et [1.24].



Des études électrochimiques ont aussi été faites par Kelsall *et al.* (26). Le voltammogramme obtenu en présence de cyanures, figure 3, est très différent de celui obtenu sans cyanure (figure 1).

On voit très bien sur la figure 3 que l'évolution d'oxygène est affectée par l'adsorption de cyanures sur le nickel. Le mur de dégagement d'oxygène s'est déplacé vers des potentiels plus positifs.

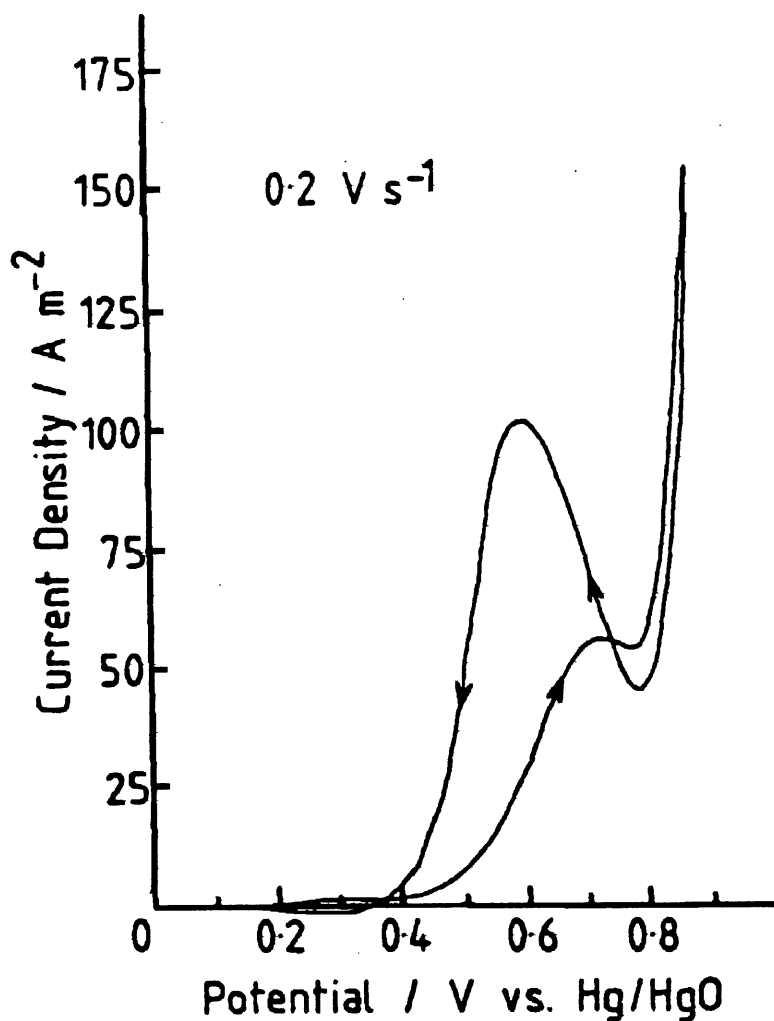
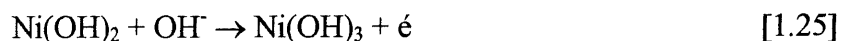


Figure 3. Voltammogramme d'une électrode à disque tournante de nickel, 15 Hz, NaOH 1M et 10^{-2} M NaCN, vitesse de balayage de $0,2 \text{ Vs}^{-1}$

Des études coulométriques confirment que le courant de la vague juste avant le début du dégagement d'oxygène n'est pas dû à la dissolution du nickel, mais bien à l'oxydation des cyanures en parallèle avec la réaction [1.25].



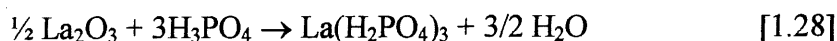
Une plaque de nickel a été utilisée comme électrode dans NaOH 1M contenant 10^{-4} M de NaCN. Cette étude démontre que les cyanures peuvent être oxydés de façon irréversible. De plus, la dissolution du nickel est négligeable. Deux moles d'électrons pour une mole de CN^- sont requises pour toutes les conditions étudiées par Kelsall. Il propose donc un processus à deux électrons (réactions [1.26] et [1.27]) plutôt qu'à un électron pour le mécanisme de destruction des cyanures.



1.3.4 Électrode de poudre de nickel

Les électrodes conventionnelles de nickel peuvent devenir plus efficaces en augmentant l'aire de la surface de l'électrode. L'utilisation de poudre de nickel pour fabriquer des électrodes donne accès à des surfaces activées qui sont 4000 fois plus grandes par rapport à la surface géométrique (27).

Les poudres de nickel sont reliées par un polymère de phosphate de lanthane (28). Ce polymère inorganique tridimensionnel permet de lier les poudres métalliques dans un moule de dimensions désirées. Le phosphate de lanthane est produit en combinant l'orthophosphate de lanthane, $\text{La(H}_2\text{PO}_4)_3$ et l'hydroxyde de lanthane, La(OH)_3 . La synthèse de l'orthophosphate de lanthane est effectuée en ajoutant 48,88g de La_2O_3 à l'acide orthophosphorique 85% H_3PO_4 , dans un réacteur de téflon puisque les produits peuvent réagir avec la surface du verre.



Le mélange réactionnel est constamment agité durant l'addition de La_2O_3 jusqu'à l'obtention d'une pâte épaisse et homogène. La réaction étant très rapide, fortement exothermique et autocatalytique, même lorsque les réactifs sont mélangés à la température de la pièce, il est important d'ajouter la totalité du La_2O_3 en quelques minutes. Dès que la réaction est terminée, la cellule de téflon est mise à l'étuve durant 24 heures. L'eau réactionnelle est ensuite complètement éliminée par séchage sous vide.

Le polymère de phosphate de lanthane est, par la suite, synthétisé par l'addition de 0,833g de $\text{La}(\text{OH})_3$ pour chaque gramme d'orthophosphate de lanthane utilisé.



L'ajout de $\text{La}(\text{OH})_3$ rend plus facile le broyage de l'orthophosphate de lanthane à la main, puis à l'aide d'un broyeur automatique. La polymérisation étant très lente à la température de la pièce, le mélange peut être conservé plusieurs jours dans un dessiccateur avant la polymérisation finale à des températures supérieures à 300°C pendant quelques heures.

Un mélange homogène de l'orthophosphate de lanthane et de $\text{La}(\text{OH})_2$ est ajouté à la quantité désirée de poudre de nickel. Après le pressage et des traitements thermiques, on obtient une électrode de poudre de nickel très dure et résistante.

La stabilité mécanique de l'anode augmente en fonction de la pression de moulage. Une pression de 3000 lbs/po^2 suffit pour avoir une stabilité indépendante de la pression. De plus, pour une électrode contenant 10% de LaPO_4 , pressées à $150000 \text{ lbs} / 6\text{po}^2$ cuite à 500°C , la résistance à la déformation est de 43 lbs. En augmentant la température de cuisson à 700°C , la résistance est augmentée à 100 lbs.

Pour être considérée comme une bonne anode, l'électrode doit être conductrice. La résistance électrique des électrodes de nickel en poudre contenant 10% de LaPO_4 , pressées à 150000 lbs/6 po² et cuites à 650°C sous atmosphère d'argon a été mesurée par la méthode des quatre pointes. La résistance électrique est de 55×10^{-8} ohms/mètre comparée à 9×10^{-8} ohms/mètre pour une feuille de nickel. Donc, l'électrode de nickel en poudre est aussi conductrice qu'une feuille de nickel.

Les électrodes de poudre de nickel pressée sont inertes à la soude concentrée à 80°C. De plus, elles sont parfaitement reproductibles et elles conservent une grande stabilité électrochimique. Enfin, la préparation est simple et permet de fabriquer des électrodes de grandes dimensions.

1.4 Électrode d'oxyde d'étain

1.4.1 Les propriétés de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur de type n. Sa conductivité provient de l'existence de défauts, atomes d'oxygène manquants ou atomes étrangers, dans sa structure de base. L'unité de base de la structure cristalline de SnO_2 est présentée à la figure 4. Cette unité de base est constituée de 6 atomes, 2 atomes d'étain (petits cercles) et 4 atomes d'oxygène (grands cercles) (29).

Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain dépendent beaucoup des changements dans sa structure de base, de la nature et de la concentration d'atomes étrangers incorporés dans le cristal. Les films d'oxyde ont une conductivité électrique élevée et ils sont transparents dans la région du visible.

D'après B. Correa-Lozano *et al.* (30), ce matériau d'électrode a la propriété d'accumuler les radicaux $\text{OH}\bullet$ à la surface de l'électrode.

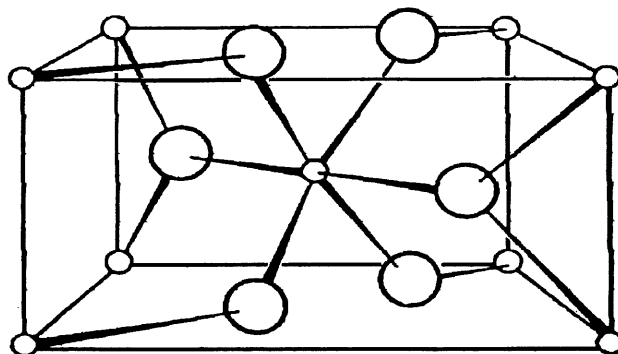


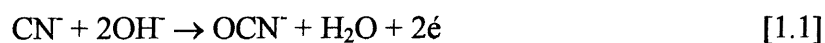
Figure 4. Unité de base de la structure cristalline de SnO_2

1.4.2 Avantages et désavantages de l'électrode d'oxyde d'étain

Utilisée comme électrode, l'oxyde d'étain présente plusieurs avantages. Premièrement, la surtension de dégagement d'oxygène est élevée soit environ 650 mV plus élevée que celle du platine (31). De plus, il est stable à haute température et résistant aux acides forts et aux bases fortes à la température de la pièce. Il a une stabilité chimique et électrochimique élevée. Enfin, il a une bonne adhérence sur plusieurs substrats comme par exemple le verre et le métal. Toutefois, des études faites par Yusta *et al.* (32) démontrent que le film de SnO_2 se désintègre à forte densité de courant. De plus, il est plus difficile, dépendant de la technique de déposition, d'obtenir des électrodes reproductibles.

1.4.3 Mécanisme d'oxydation des cyanures

Peu d'études ont été faites dans la littérature sur la destruction des cyanures par une électrode d'oxyde d'étain. Par conséquent, le mécanisme de réaction est peu connu et le mécanisme général d'oxydation des cyanures par les ions hydroxydes est donc proposé.



Ce mécanisme est relativement lent avec les électrodes de platine (22) et de graphite (20). Toutefois, l'oxydation est accélérée lorsqu'un oxyde de cuivre est déposé sur un support (19). Cette accélération est due principalement à formation de radicaux hydroxyles à la surface de l'électrode. C'est pourquoi, l'électrode d'oxyde d'étain est, elle aussi, susceptible de donner de très bons résultats pour l'oxydation des cyanures. Les résultats obtenus par Fugivara *et al.* (33) confirment cette hypothèse. D'après leurs études, l'oxydation des cyanures se fait directement par voie électrochimique par la réaction [1.1]. La vitesse de cette réaction peut être augmentée par la présence de ClO^- généré électrochimiquement pendant l'électrolyse d'une solution contenant du chlore (réactions [1.5]). Toutefois, à haute concentration de chlore (50 mmol dm^{-3}) la vitesse de réaction est diminuée puisque l'hypochlorite peut être oxydé pour former des chlorates (33).

1.4.4 Préparation des électrodes d'oxyde d'étain par sol-gel

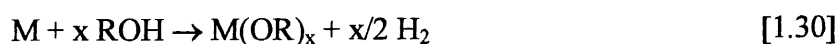
Plusieurs techniques sont connues afin de déposer de l'oxyde d'étain sur un substrat. Certains chercheurs utilisent les méthodes de déposition chimique en phase vapeur, les méthodes par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide (30,35,35). Une technique alternative beaucoup plus simple et peu coûteuse est la méthode de trempage par sol-gel (36).

Cette technique présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet l'emploi de diverses formes (plaque, cylindre et même des poudres) et de différentes grandeurs de substrats. Le trempage rend possible l'obtention d'un dépôt sur le substrat à des températures relativement basses. De plus, il est facile d'ajouter un dopant dans la solution et ainsi varier sa concentration. Enfin, cette technique permet la fabrication de films minces de différentes épaisseurs selon le nombre de trempages effectués. Par cette méthode, il est possible de fabriquer des films de SnO_2 de haute qualité.

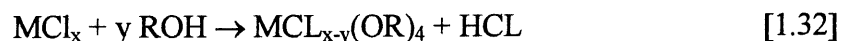
Ce procédé est basé sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur chimique comme des sels inorganiques ou des alkoxydes de métaux. Ces derniers sont les plus populaires puisque

leur réactivité peut être variée par le vaste choix de ligands. De plus, les alkoxydes permettent de travailler en solution non aqueuse.

Les alkoxydes sont relativement faciles à obtenir. Les métaux électropositifs réagissent spontanément avec l'alcool pour former l'alkoxyde du métal et de l'hydrogène (37). Ces réactions sont données par les équations [1.30] et [1.31] où M est le métal.



Toutefois, les alkoxydes de métaux ayant une valence de 4 et plus sont obtenus par les chlorures de ses métaux (37). La réaction générale est donnée par l'équation [1.32].



Les alkoxydes sont très sensibles à toutes traces d'eau et doivent être préparés avec précaution.

Enfin, l'alkoxyde d'étain est hydrolysé (réaction [1.32]) et, en chauffant sous atmosphère d'oxygène, l'oxyde d'étain est obtenu.



Il est très difficile de connaître le mécanisme exact de l'hydrolyse de l'alkoxyde. Toutefois, Bradley (37) suppose que l'étape initiale est la coordination de l'eau par l'oxygène sur le métal. Ce mécanisme est représenté à la figure 5.

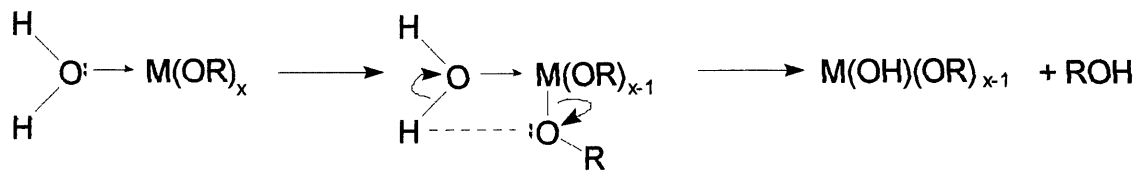


Figure 5. Mécanisme simplifié de l'hydrolyse de l'alkoxyde

La structure du polymère produit par ces réactions peut être variée en contrôlant plusieurs paramètres. Tout d'abord, le type et la quantité de catalyseur, le choix du précurseur et le ratio eau/alkoxyde.

Cette technique permet d'obtenir des films d'oxyde d'étain de haute qualité (36) et à prix relativement bas ce qui permet une utilisation commerciale.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Préparation des électrodes

2.1.1 Électrodes de nickel

Diverses électrodes à base de nickel ont été préparées soit à base de plaque de nickel, de poudre de nickel ou de poudre de nickel-aluminium. Chacune des électrodes fabriquées est soudée à l'arc électrique sur une feuille d'acier inoxydable pour assurer le contact électrique de l'électrode. Avant l'utilisation, le tout est enveloppé d'un plastique thermo-rétractable laissant à découvert seulement la surface de travail désirée de l'électrode soit 50cm².

2.1.1.1 À base de plaque de nickel

Une plaque de nickel peut être utilisée comme électrode. Il s'agit alors simplement de couper l'électrode de la grandeur désirée et de la laver à l'acide nitrique afin d'enlever toute trace d'impureté. Par la suite, la plaque est conditionnée à 650°C sous atmosphère d'argon.

2.1.1.2 À base de poudre de nickel

L'électrode de poudre de nickel est très facile à préparer. Il s'agit d'ajouter un mélange homogène de l'orthophosphate de lanthane $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ et $\text{La}(\text{OH})_3$ dans la poudre de nickel filamentaux (Inco 255). Le mélange est composé pour obtenir 10% en poids de phosphate de lanthane et 90% en poids de poudre de nickel métallique. Le tout est mélangé à la main pour assurer une dispersion homogène du polymère et du métal.

Les électrodes sont ensuite pressées, à environ 180000 lbs, dans un moule de dimension de 5cm par 7cm pour fabriquer des électrodes de 70 cm² de surface géométrique. L'électrode est conditionnée à 650°C sous atmosphère d'argon durant 3 heures dans un four tubulaire.

2.1.1.3 À base de poudre de nickel-aluminium

Les électrodes sont fabriquées en mélangeant dans des proportions de 4:1 en poids de la poudre de nickel de Raney (BDH) et de la poudre de nickel filamenteux (INCO 255). Le mélange est pressé à 300 MPa à la température ambiante (38). Avant l'électrolyse, l'électrode est activée dans le NaOH 30% à 70°C pendant 6 heures.

2.1.2 Électrodes d'oxyde d'étain

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour obtenir des électrodes d'oxyde d'étain.

2.1.2.1 Préparation de SnO₂ par immersion

La première méthode est l'immersion d'un support dans un bécher. Il faut d'abord préparer une solution de 0.2M SnCl₄.5H₂O dans H₂O/MeOH dans les proportions de 1 pour 9.

- 1) Il faut immerger le support dans la solution.
- 2) L'électrode est chauffée pendant 10 minutes à 100°C et 10 minutes à 500°C.
- 3) Répéter les étapes 1 et 2 environ 5 fois
- 4) Effectuer un recuit final à 500°C dans l'air durant 2 heures.

2.1.2.2 Préparation de SnO₂ par précipitation

L'électrode d'oxyde d'étain est aussi fabriquée en mélangeant une poudre d'oxyde d'étain obtenue par précipitation (39) et une poudre de nickel.

- 1) Préparer une solution de NH_3 6M en utilisant 40ml de NH_4OH concentré dilué à 50ml avec de l'eau.
- 2) Préparer une solution de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2M
- 3) Ajouter goutte par goutte le NH_3 dans la solution de chlorure d'étain jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH}=7$. Il faut environ 10ml de NH_3 pour 100ml de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Laisser reposer 12 heures
- 5) Filtrer le précipité blanc obtenu
- 6) Chauffer le précipité à 600°C sous atmosphère d'oxygène durant 2 heures
- 7) Recueillir la poudre et la moudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon.
- 8) Mélanger la poudre de SnO_2 avec la poudre de nickel et le phosphate de lanthane et poursuivre la méthode pour obtenir des électrodes de poudre de nickel

Remarque : lors de la cuisson, il y a dégagement de HCl et d'une poudre blanche qui se colle sur les parois du tube de verre du four. Cette poudre a été identifiée comme étant du NH_4Cl .

Toutes les électrodes d'étain sont, elles aussi, soudées à l'arc électrique sur une feuille d'acier inoxydable. Toutefois, les électrodes contenant 30% de SnO_2 en poudre sont difficilement soudables et les concentrations plus élevées en oxyde d'étain ne pourront pas être soudées par cette technique. C'est pour cette raison que la plus haute concentration de SnO_2 fabriquée est de 30% en poudre d'oxyde d'étain.

2.1.2.3 Préparation de SnO_2 par sol-gel

La troisième méthode utilisée est la technique par sol-gel basée sur les travaux de Chatelon *et al.* (36). Cette technique demande un peu plus d'équipement. Il faut un appareil capable de tremper le support dans la solution d'alkoxyde à la température de la pièce et ensuite de chauffer ce support à haute température sous atmosphère d'oxygène. Le four conçu à cet effet est représenté à la figure 6.

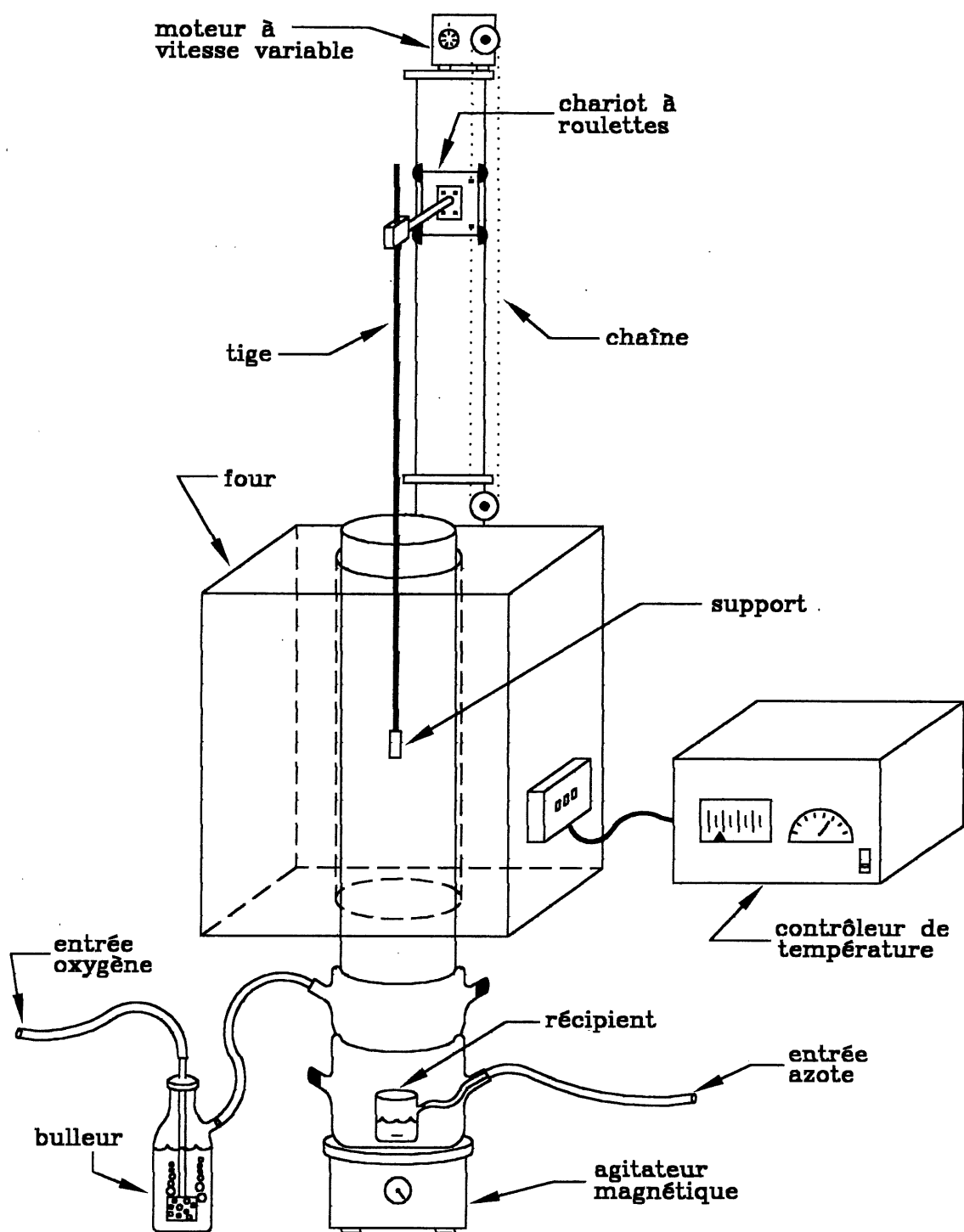


Figure 6. Four pour la fabrication d'électrodes d'oxyde d'étain

À la base complètement de l'appareil, dans le tube de verre, est placé un récipient pouvant contenir environ 50 ml de solution. Une entrée d'azote est installée directement sur le récipient ce qui lui permet d'être maintenu sous atmosphère inerte. L'entrée d'oxygène est placée à environ 15 cm au-dessus de l'entrée d'azote. Il est avantageux de faire passer de l'oxygène dans un bulleur, ainsi l'humidité, nécessaire lors de la réaction, est obtenue en même temps.

Cet appareil est muni d'une tige verticale fixée à un chariot à roulettes. Celui-ci se déplace verticalement sur son axe à l'aide d'une chaîne reliée à un petit moteur. La tige peut ainsi suivre sa trajectoire de haut en bas à différentes vitesses. Elle descend et entre dans le récipient puis remonte automatiquement jusqu'à ce que le bout de la tige soit dans le haut du four. Après lui avoir fait faire ainsi un premier trempage, le moteur la redescend pour un second et ainsi de suite.

Le nickel a été choisi comme support. Donc, il s'agit de préparer une électrode de poudre de nickel de la dimension désirée et de la fixer au bout de la tige verticale.

Il est relativement simple d'obtenir un dépôt d'oxyde d'étain adhérent par la méthode de sol-gel (39). Il faut tout d'abord préparer la solution d'alkoxyde d'étain en prenant soin de garder la solution sous azote tout au long de la préparation de la solution. La solution d'alkoxyde est très sensible à l'humidité.

- 1) Chauffer un ballon de 250ml à la torche sous vide afin d'enlever toute trace d'humidité
- 2) Introduire 8.37g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 100ml d'éthanol absolu et agiter
- 3) Chauffer à 80°C pendant 2 heures avec un réfrigérant et sous azote
- 4) Enlever le réfrigérant et laisser évaporer l'éthanol jusqu'à l'obtention d'une poudre jaunâtre
- 5) Évaporer complètement l'éthanol à l'aide d'une pompe à vide
- 6) Ajouter 50 ml d'éthanol absolu
- 7) Chauffer à 50°C pendant 2 heures avec un réfrigérant et sous azote

Cette solution doit être gardée sous azote et au réfrigérateur si elle n'est pas employée immédiatement.

Afin d'obtenir une solution dopée à l'antimoine, il s'agit de répéter les étapes 1 à 5 qui permettent d'obtenir la solution mère. On doit, en même temps préparer l'alkoxyde d'antimoine.

- 1) Chauffer un ballon de 50ml à la torche sous vide afin d'enlever toute trace d'humidité
- 2) Dissoudre 1.515g de SbCl_3 dans 20 ml d'éthanol absolu et agiter
- 3) Chauffer 1 heure à 80°C avec un réfrigérant et sous azote
- 5) Évaporer l'éthanol jusqu'à l'obtention d'un liquide huileux dans le fond du ballon
- 6) Évaporer complètement l'éthanol à l'aide d'une pompe à vide
- 7) Ajouter l'huile à la solution d'étain
- 8) Chauffer à 50°C pendant 2 heures avec un réfrigérant et sous azote

Lorsque la solution d'alkoxyde est obtenue, elle est mise dans le récipient dans le bas du four. Pour obtenir des électrodes de 1cm^2 , il faut environ 20 ml de solution. L'agitation est maintenue à l'aide d'un barreau magnétique. Il est important, tout au long de l'expérience de vérifier le niveau de la solution car elle s'évapore assez rapidement. Dans ce cas, il suffit d'ajouter de l'éthanol absolu à l'aide d'une seringue.

Le support sur lequel l'oxyde d'étain veut être déposé est maintenu par une pince au bout de la tige verticale. Il est donc possible de tremper le support dans la solution d'alkoxyde en descendant lentement la tige. Par la suite, le support imbibé de la solution remonte et ainsi il passe sous atmosphère humide, soit environ 30% d'humidité relative. L'humidité relative est mesurée à l'aide d'un hygromètre. Ensuite, la tige continue à monter jusqu'au four qui est maintenu à une température qui varie de 450°C à 500°C sous atmosphère d'oxygène. En maintenant la vitesse de la tige à 7cm/min , le temps d'un cycle de trempage et de cuisson est

d'environ 30 minutes. Il est possible avec cet appareil de fabriquer des électrodes ayant plusieurs couches d'oxyde d'étain en faisant simplement plusieurs trempages consécutifs.

Comme les électrodes de nickel, celles d'oxyde d'étain sont soudées à l'arc électrique à une tige d'acier inoxydable et elles sont recouvertes d'un plastique thermo-rétractable.

2.2 Électrolyses

2.2.1 Cellule d'électrolyse

Une cellule en pyrex, représentée à la figure 7, a été construite afin de disposer d'un volume de 750 ml à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La tête de la cellule permet de fixer une anode de 50 cm² au centre et deux cathodes. Ces cathodes, deux plaques d'acier inoxydable, se situent de chaque côté de l'anode. L'électrolyse débute lors de l'application d'un courant constant.

2.2.2 Solutions

La concentration initiale de cyanures est d'environ 500 ppm dans un volume de 750 ml de solution de NaOH 1M. Le cyanure de potassium est utilisé comme source de cyanures. L'emploi de NaF a été utilisé lors des électrolyses en milieu fluoré.

Il est important d'agiter vigoureusement, à l'aide d'un barreau magnétique, tout au long de l'expérience. De plus, il est nécessaire de vérifier le niveau de la solution pendant l'électrolyse car à des températures élevées l'eau s'évapore très rapidement.

Des échantillons de 5 ml ont été pris à toutes les 15 minutes durant la première heure de l'électrolyse et à toutes les 30 minutes pendant la deuxième heure. La plupart des essais ont été effectués durant une période de 2 heures. Les échantillons de 5 ml ont été dilués dans une fiole de 50 ml afin de pouvoir les analyser.

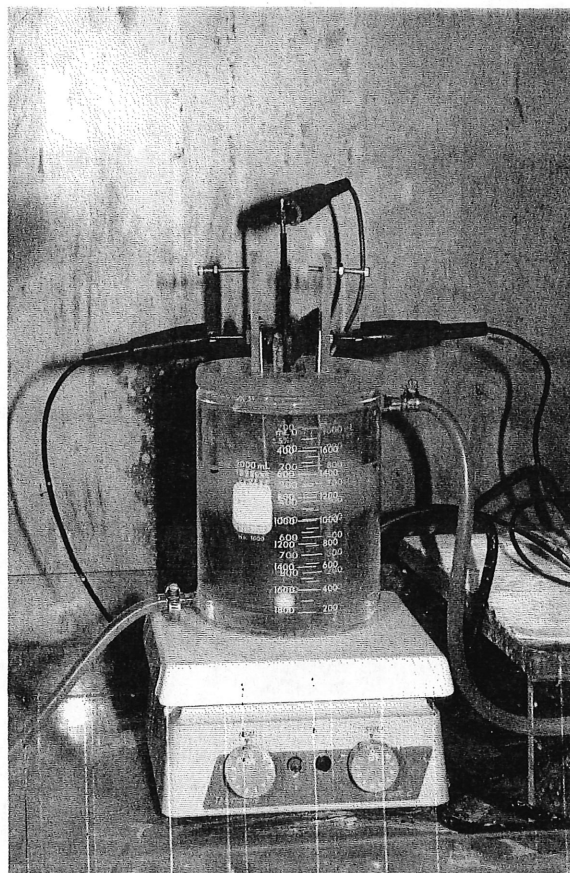


Figure 7. Cellule d'électrolyse

2.3 Caractérisation des électrodes

2.3.1 Microscope électronique à balayage

Les électrodes furent analysées au moyen d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-840A. Ce dernier donne des renseignements sur la morphologie, la porosité et la tailles des oxydes à la surface des diverses électrodes.

L'échantillon à analyser est déposé dans un dessiccateur au minimum 24 heures avant l'analyse. Puisque la plupart des plaquettes étudiées sont conductrices, elles sont simplement

collées à l'aide d'un ruban adhésif en graphite sur un support en aluminium. Les dépôts obtenus sur du verre doivent être métallisés avant de les coller sur le support d'aluminium.

Lorsqu'une vue en coupe est nécessaire, il faut fixer l'échantillon dans un polymère d'époxy (Buehler). Ensuite, l'échantillon est coupé à l'aide d'une scie à diamants et il est poli jusqu'à l'obtention d'une surface lisse.

2.3.2 Microanalyse élémentaire

L'analyse élémentaire est employée afin d'obtenir des renseignements sur la composition de l'échantillon. L'appareil LINK AN 10/85S-analyseur d'image fut utilisé. La préparation des échantillons est la même que pour la microscopie électronique à balayage.

2.3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X donne une analyse qualitative afin d'obtenir l'identification des substances cristallines à la surface des différentes électrodes. L'appareil RIGAKU X-RAY DIFFRACTION fut utilisé.

2.3.4 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet d'obtenir une étude détaillée du comportement électrochimique d'un système donné. Elle consiste à imposer à une électrode de travail une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence, tout en mesurant le courant qui la traverse à l'aide d'une électrode auxiliaire.

Les mesures sont prises dans une cellule en pyrex à un compartiment représentée à la figure 8. L'électrode auxiliaire est une grille de platine introduite dans un compartiment séparé par un verre fritté. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (sat)

dont le potentiel réversible d'équilibre est de 0.2412V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Les mesures de voltampérométrie cyclique sont effectuées à 25°C dans le KOH 1M. Les solutions sont désaérées avant chaque expérience par un bullage à l'azote. Les mesures sont prises à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PAR273 et d'un ordinateur Commodore PC2.

Les électrodes nécessitent une préparation. Tout d'abord, elles doivent être coupées pour obtenir une surface de 1 cm². Ensuite, un fil de cuivre est collé sur un des côtés de l'électrode à l'aide de l'époxy d'argent. Enfin, ce côté est recouvert d'un polymère d'époxy 5 minutes. L'électrode ainsi obtenue a une aire de 1 cm².

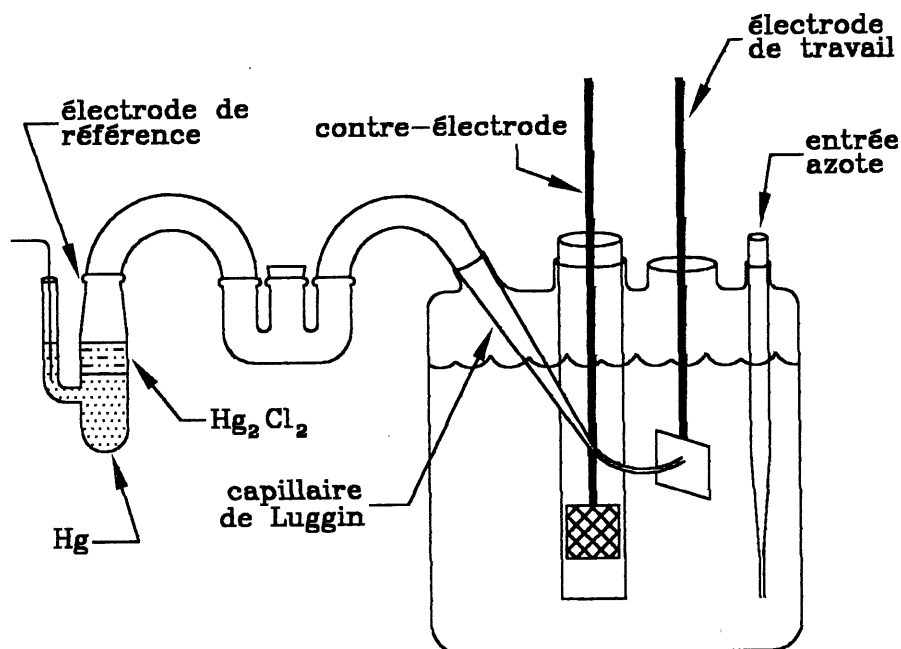


Figure 8. Cellule électrochimique

2.3.5 Mesure de la résistance du film mince

Les mesures de résistance ont été prises à l'aide de la méthode des quatre pointes (40, 41). Le modèle des quatre pointes est représenté à la figure 9. Cet appareil est muni de quatre pointes qui sont déposées sur le matériel à mesurer. Un courant est passé entre les deux pointes les plus éloignées et le potentiel est mesuré entre les deux autres pointes.

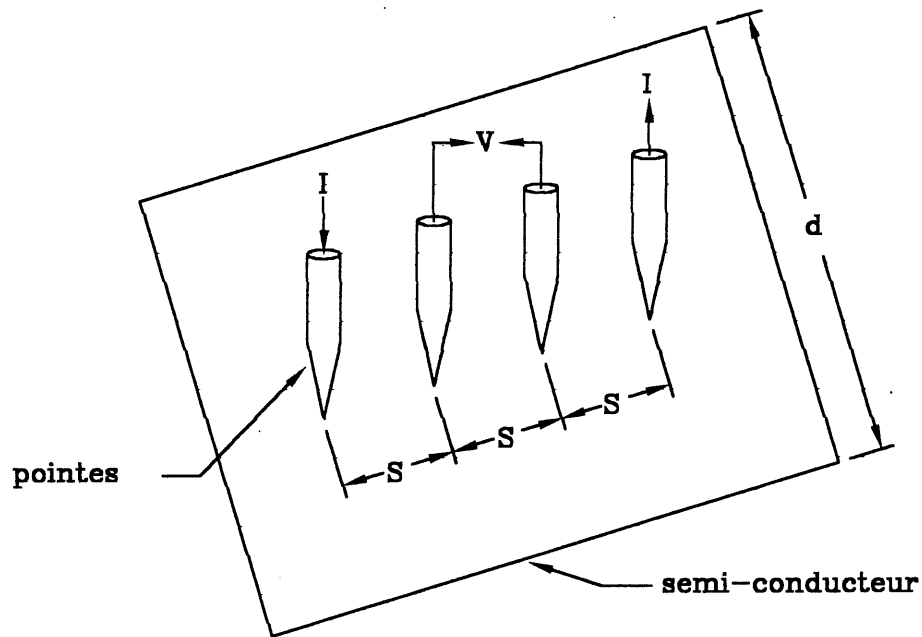


Figure 9 Modèle des quatre pointes

Pour un film mince sur une surface non conductrice la résistivité du film est donnée par l'équation [2.1].

$$\rho = (\pi t / \ln 2) (V / I) \quad [2.1]$$

t = épaisseur du film (cm)

ρ = résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)

V = potentiel lu (V)

I = courant appliqué (A)

En général, la résistance du film peut être donnée par l'équation [2.2] :

$$R_s = \rho / t \quad [2.2]$$

Enfin, la résistance (Ω/square) est donnée par l'équation [2.3] pour le cal idéal où le rapport d/s est infiniment grand.

$$R_s = (\pi / \ln 2) (V / I) \quad [2.3]$$

2.4 Analyse des cyanures

2.4.1 Électrode spécifique aux ions cyanures

Les échantillons prélevés durant l'électrolyse peuvent être analysés à l'aide d'une électrode spécifique aux cyanures de type ORION. Une électrode au calomel saturé est utilisée comme référence. Cette technique est simple et donne de bons résultats pour des concentrations de 1 ppm à 50 ppm. Toutefois, la précision est d'environ $\pm 5\text{ppm}$.

Tout d'abord, il faut préparer des standards de 1 ppm à 50 ppm. Ensuite, il faut passer chaque standard et prendre la mesure en mV. Il s'agit maintenant de tracer une courbe de calibration. La courbe de calibration doit être faite chaque utilisation juste avant de passer les échantillons.

2.4.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique (42, 43) est utilisée pour contre vérifier les résultats obtenus par l'électrode spécifique aux cyanures. L'appareil DIONEX fut utilisé. La chromatographie permet l'analyse d'échantillons de diverses concentrations soit de 0 à 50 ppm. L'avantage de cette méthode est sa précision à faible concentration. Il est facile d'obtenir une courbe de calibration de 0 à 10 ppm.

Les conditions d'opérations sont les suivantes :

L'éluant : Na_2CO_3 0,001 M
 NaH_2BO_3 0,01 M
 NaOH 1M
 Éthylènediamine 0.015 M (1ml/l d'eau)
Colonne : HPIC AS4A
DéTECTEUR : Electrochimique à $E = + 0.04\text{V}$ vs Ag/AgCl
Débit : 1ml/min

Il est à noter qu'il faut injecter au moins trois standards et faire la moyenne des aires obtenues. De plus, il est nécessaire de refaire la courbe de calibration à chaque utilisation de l'appareil.

2.4.3 Analyseur de carbone (TOC)

Cet appareil, SHIMATZU MODEL#500A, permet de vérifier la présence de carbone sous forme de cyanure ou sous forme de carbonate. L'analyse des cyanures avec cette méthode pose un problème. L'appareil doit travailler en milieu acide entre $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=7$. L'utilisation de solutions basiques endommage le catalyseur de platine et diminue aussi de beaucoup la sensibilité de l'appareil lors d'une utilisation fréquente. Ainsi, il faut respecter les contraintes de l'appareil et aussi celles imposées par les solutions de cyanures.

Le pH de travail respectant ces contraintes est de 9.5. À ce pH , il y a 75% des cyanures qui sont à l'état dissocié. En deçà de $\text{pH}=9$, il y a 50% des espèces qui sont sous forme CN^- et HCN .

La procédure de calibration est la suivante :

- 1) Faire une solution tampon 0.1 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 2) Préparer les solution standards de 0 à 100 ppm en carbone de cyanure en comblant avec la solution de borax
- 3) Passer les standards au TOC
- 4) Faire les courbes de calibration de 0 à 5 ppm, 0 à 10 ppm, 0 à 100 ppm

Afin d'obtenir le pH voulu, il faut préparer les échantillons de la manière suivante :

- 1) Pipetter 10ml d'échantillon et mettre dans une fiole de 100ml
- 2) Ajouter 50ml de borax
- 3) Ajouter 10ml de HCL 1M
- 4) Comblar avec $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 5) Passer sur le TOC

2.5 Analyse des ferricyanures de potassium

2.5.1 Chromatographie ionique

Il est possible d'analyser les ferricyanures de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) par chromatographie ionique si la concentration de ces derniers varie de 0 à 10 ppm. Les conditions d'opérations sont les mêmes que pour l'analyse des cyanures libres.

2.5.2 Spectroscopie UV-vis

Cette technique est plus simple et permet l'analyse des ferricyanures pour des concentrations de 10 à 500 ppm. Il s'agit simplement de préparer des solutions standards et de les placer dans l'appareil. Ensuite, la courbe de calibration est obtenue à une longueur d'onde de 304nm.

2.6 Analyse des thiocyanates de potassium

2.6.1 Spectroscopie UV-vis

Les thiocyanates sont détectés en utilisant la spectroscopie UV-Vis à une longueur d'onde de 460 nm (44). Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- 1) Acidifier les échantillons à un pH de 2 par l'ajout de HNO_3 concentré
- 2) Dissoudre 404g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 800ml d'eau, ajouter 80ml d'acide nitrique et dilué à 1 litre avec de l'eau
- 3) Ajouter 0.5 ml pour 10 ml d'échantillon de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M

L'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M doit être fait juste avant l'analyse car il forme un complexe coloré avec le thiocyanate qui varie avec le temps.

CHAPITRE 3

DESTRUCTION DES CYANURES À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE DE NICKEL

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, la performance de plusieurs électrodes à base de nickel vis-à-vis l'oxydation anodique des cyanures sera présentée.

Les électrodes seront fabriquées à partir de plaque de nickel commerciale. La comparaison de diverses électrodes ayant subi différents traitements chimiques et électrochimiques va permettre de mieux comprendre le comportement des électrodes de nickel lors d'une électrolyse. La destruction des cyanures sera effectuée à l'aide de ces électrodes afin de vérifier la vitesse de l'électrolyse.

Par la suite, les études seront réalisées sur des électrodes de poudre de nickel pressée. Plusieurs essais seront effectués afin de vérifier l'influence de la concentration de la soude, de la concentration de fluor, du courant et de la température sur la vitesse de l'électrolyse.

Enfin, une étude comparative entre les électrodes à base de nickel sera réalisée afin de trouver le type d'électrode la plus performante vis-à-vis l'électrooxydation des cyanures.

3.2 Étude sur les plaques de nickel

Les plaques de nickel vont permettre d'étudier l'effet des différents traitements chimiques et électrochimiques sur la surface de l'électrode. La morphologie, la porosité, la nature et la

taille des constituants sur la surface de l'électrode seront étudiées afin de comprendre l'influence de ceux-ci sur le comportement de l'électrode lors d'une électrolyse.

3.2.1 Traitements thermiques et chimiques

3.2.1.1 Préparations des échantillons

Les plaques commerciales de nickel peuvent avoir des surfaces plus ou moins reproductibles dû à la présence d'oxyde et d'impuretés. Afin d'obtenir une surface reproductible et contrôlée plusieurs approches sont possibles.

La première approche permet d'obtenir une électrode réduite et oxydée (type A). La plaque de nickel est placée dans un four sous atmosphère d'argon jusqu'à 850°C. Elle a été réduite une heure sous atmosphère d'hydrogène et oxydée une heure sous atmosphère d'oxygène. Ensuite, le four a été remis sous atmosphère d'argon afin de descendre la température jusqu'à la température ambiante.

Une électrode réduite durant la montée du four est obtenue par la deuxième approche (type B). La plaque de nickel est placée dans le four sous atmosphère d'hydrogène jusqu'à ce que le four atteigne la température de 850°C. Elle a été laissée une heure à cette température encore sous atmosphère d'hydrogène. Ensuite, le four a été remis sous atmosphère d'argon jusqu'à une température de 25°C.

La troisième approche permet d'obtenir une électrode réduite pendant une période fixe de 3 heures (type C) ou de 1 heure (type D). La plaque de nickel est placée dans le four sous atmosphère d'argon jusqu'à 850°C. Elle a été réduite pendant une période fixe, 1 ou 3 heures, sous atmosphère d'hydrogène. Ensuite, le four a été remis sous atmosphère d'argon afin de descendre la température jusqu'à la température ambiante.

Le premier traitement subi par toutes les électrodes est un traitement thermique. À 850°C, toutes traces d'impuretés organiques sont éliminées. Toutes les électrodes ont subi un deuxième traitement soit la réduction de l'électrode de nickel à l'aide de l'hydrogène. Deux approches sont possibles pour la réduction soit durant la montée à 850°C ou lors d'une période fixe. Ce traitement permet d'éliminer l'oxygène à la surface de l'électrode. Différents temps de réduction ont été essayés afin de voir l'effet du temps de réduction sur l'électrode. De plus, ce traitement prépare la surface avant son oxydation. Il favorise la croissance d'oxyde (45). Enfin, lorsque la surface est réduite, il est possible d'oxyder la surface en faisant un troisième traitement à une température précise et pendant un temps donné sous atmosphère d'oxygène (45).

3.2.1.2 Analyses morphologiques

La diffraction des rayons-x fut utilisée afin d'identifier les substances cristallines à la surface des électrodes après qu'elles aient subi un traitement. La figure 10 montre les différents diffractogrammes obtenus pour l'électrode de nickel réduite (type B) et l'électrode réduite et oxydée (type A).

Le diffractogramme de l'électrode réduite de 0°C à 850°C montre seulement les bandes caractéristiques du nickel (carte 4-850 du ASTM). Les plans (111), (200) et (220) sont donnés respectivement par les raies 2-théta égales à 44.5, 52.0 et 76.4. Ces résultats confirment qu'il n'y a pas de couche d'oxyde mesurable à la surface de l'électrode et que le traitement pour éliminer les traces d'oxygène est efficace. Il est à noter que le pic à 2-théta égale 29, est un pic attribué à la pâte à modeler qui tenait en place l'échantillon.

Le diffractogramme de l'électrode réduite et oxydée est différent. Il contient les pics caractéristiques du nickel (carte 4-850) et ceux de l'oxyde de nickel Ni-O (carte 4-1189). Les plans (111), (200) et (220) de l'oxyde de nickel sont donnés respectivement par les raies 2-théta égales à 37.2, 43.3 et 62.8. Donc, il y a formation de Ni-O à la surface de l'électrode

lorsqu'elle subit un traitement sous atmosphère d'oxygène à haute température. Les pics associés au nickel sont toujours présents puisque les rayons X pénètrent jusqu'au support.

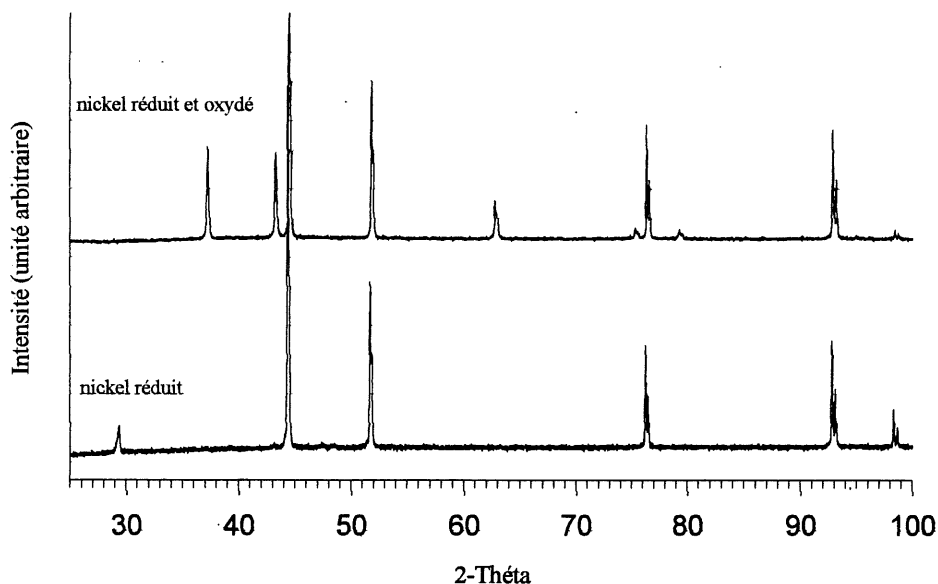


Figure 10. Diffractogramme de l'électrode réduite et de l'électrode réduite et oxydée

La morphologie de ces deux électrodes a été étudiée par la microscopie électronique à balayage. Les photos prises démontrent deux surfaces très différentes. La figure 11 montre la surface de l'électrode réduite et oxydée à faible grossissement (1000x). Cette photo montre bien la présence de joints de grains ainsi qu'une surface homogène. La figure 12 montre cette surface à plus fort grossissement (5000x). L'oxyde formé à la surface est composé de plusieurs grains de diverses formes d'environ $0.5\ \mu\text{m}$ de largeur. Cette surface est très poreuse et a une grande surface de travail. Par contre, l'électrode qui a seulement été réduite lors de sa montée à 850°C dans le four démontre plutôt une structure non homogène. La figure 13 montre la surface du nickel après un tel traitement à faible grossissement (1000x). Comparativement à la figure 11, l'électrode est beaucoup moins poreuse et semble rugueuse.



Figure 11. Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite et oxydée (grossissement x 1000)

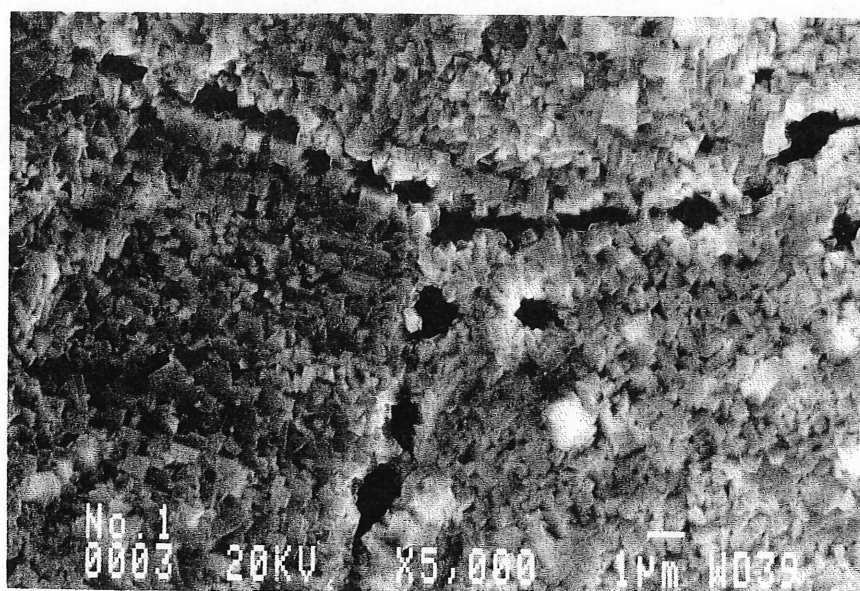


Figure 12. Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite et oxydée (grossissement x 5000)

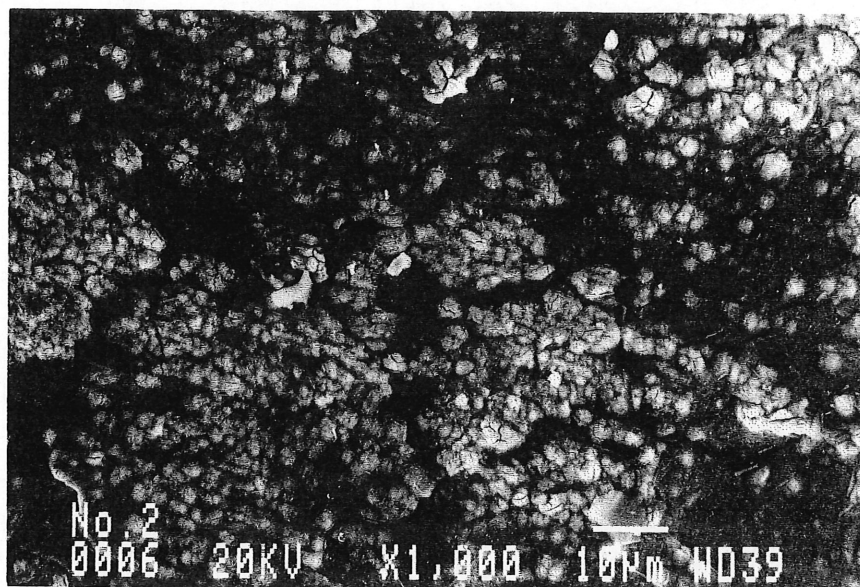


Figure 13. Micrographie de la surface de l'électrode de nickel réduite (grossissement x 1000)

Les analyses de surface démontrent que les traitements chimiques ont une influence sur la morphologie des électrodes.

3.2.1.3 Destruction des cyanures

Toutes les électrodes fabriquées ont été utilisées lors d'une électrolyse afin d'étudier la cinétique d'oxydation électrochimique des cyanures. Les électrodes étudiées ont une surface géométrique de 50 cm^2 . L'expérience a été effectuée dans une solution de NaOH 1M contenant 3% de NaF à 50°C pour un courant de 3 ampères. La concentration initiale est de 500 ppm en cyanures dans un volume de 800ml. La figure 14 permet de comparer la performance des électrodes lors de l'électrolyse.

À première vue, il semble que le traitement chimique à haute température a peu d'influence sur la performance des électrodes. Pour les électrodes réduites, le temps nécessaire pour oxyder 50% des cyanures initiaux varie de 8 heures à 14 heures dépendant du traitement reçu.

L'électrode réduite et oxydée se situe aussi dans cet intervalle avec un temps de 10 heures. L'écart étant petit, ces électrodes sont considérées comme appartenant à une même famille.

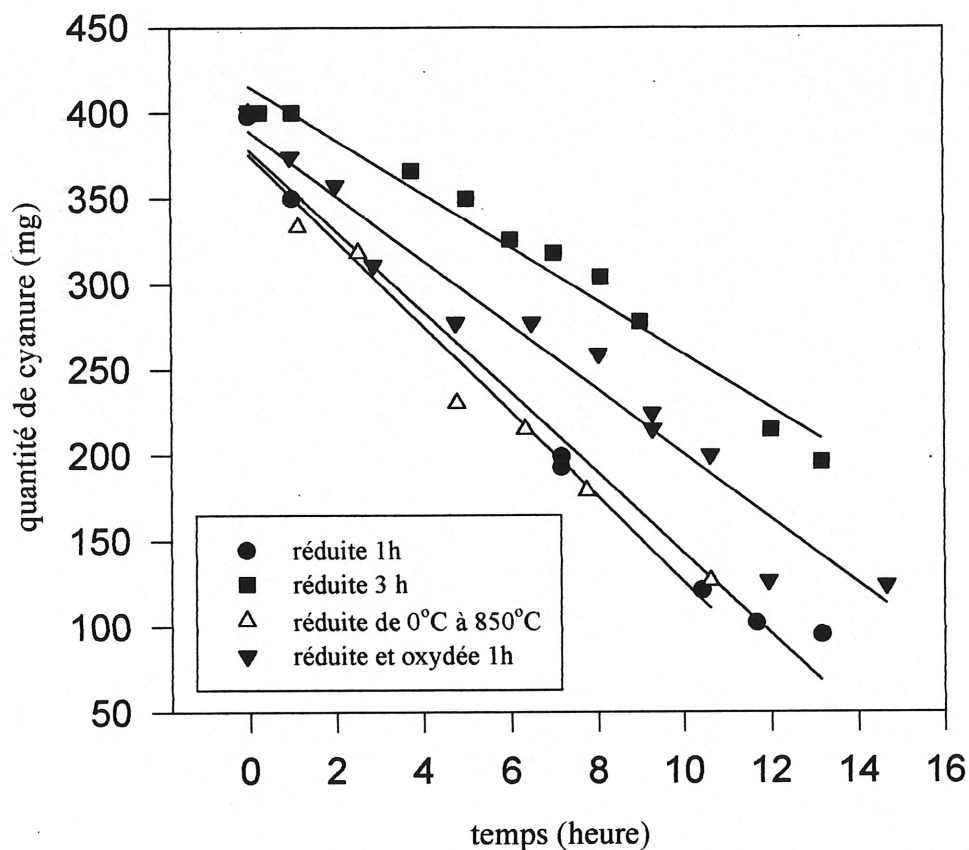


Figure 14. Destruction des cyanures à l'aide de différentes électrodes de nickel

3.2.1.4 Discussion

Finalement, les analyses de surface démontrent que le traitement chimique a une grande influence sur la morphologie des électrodes. L'électrode réduite et oxydée a une surface beaucoup plus poreuse que l'électrode ayant été seulement réduite. Par contre, ce traitement a peu d'influence sur la performance de l'électrode lors d'une première électrolyse. Ces

résultats sont étonnants étant donné qu'habituellement (10) plus la surface est poreuse, donc une surface de travail plus grande, plus l'électrode est performante. Toutefois, les résultats suggèrent que la couche d'oxyde NiO à la surface de l'électrode soit une couche passivante. En effet, cette passivation semble donner le même effet sur la performance de l'électrode que le fait d'avoir une surface non poreuse comme l'électrode réduite.

3.2.2 Traitements électrochimiques

Le premier traitement électrochimique subit par l'électrode est un traitement anodique. Effectivement, l'électrolyse est considérée comme un traitement anodique. Le deuxième traitement est une activation cathodique de l'électrode en appliquant un courant cathodique de -3 ampères dans la solution avant l'électrolyse.

3.2.2.1 Destruction des cyanures

Lors de la première électrolyse, l'électrode est considérée comme n'ayant subi aucun traitement électrochimique. Toutefois, lorsque l'électrode est utilisée pour faire une deuxième électrolyse, elle est considérée comme étant activée anodiquement et ses performances sont généralement augmentées. Le traitement cathodique affecte aussi la performance des électrodes dépendant de la nature de celle-ci. Effectivement, les électrodes traitées thermiquement, les électrodes réduites et les électrodes réduites et oxydées ne réagissent pas de la même façon aux traitements électrochimiques.

L'électrode ayant subi seulement un traitement thermique se comporte différemment des électrodes ayant subi des traitements chimiques et électrochimiques. La plaque de nickel est chauffée une heure sous argon à 850°C. Elle a été laissée dans le four jusqu'à ce qu'elle soit à température ambiante. Cette électrode est donc exempte d'oxyde à sa surface. La figure 15 montre l'effet des différents traitements subit par l'électrode de nickel pur.

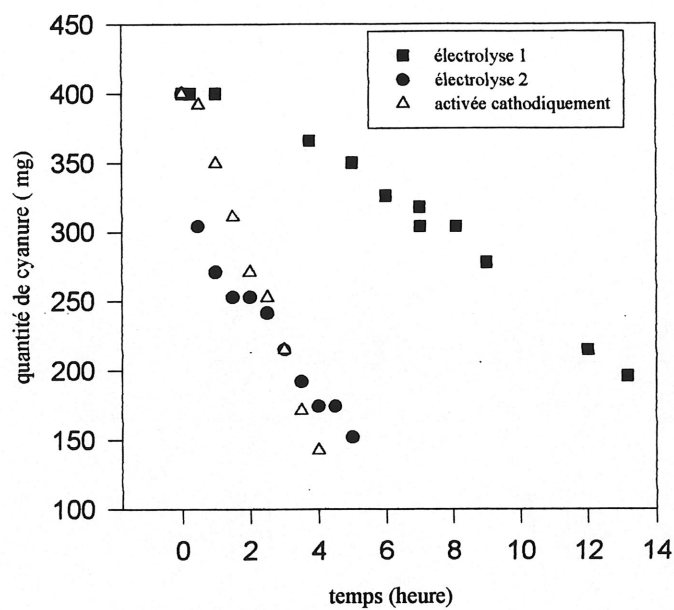


Figure 15. Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel pur

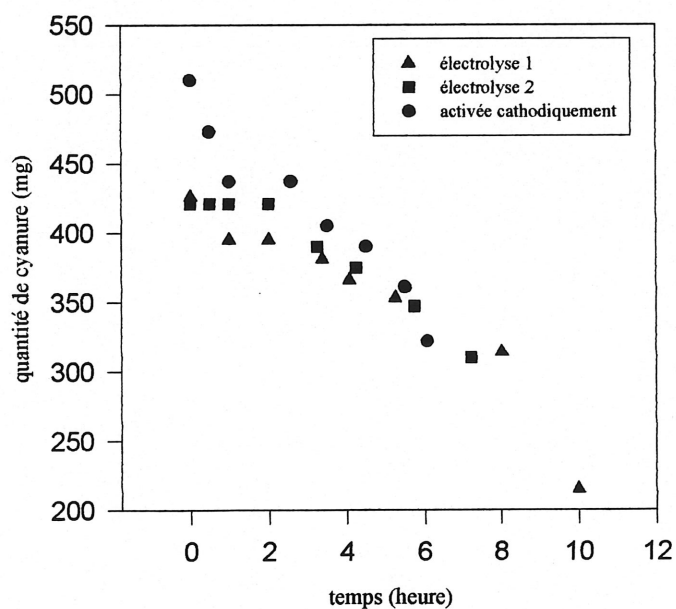


Figure 16. Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel réduite

La figure 16 montre l'effet des différents traitements subit par l'électrode de nickel hydrogénée pendant 3 heures.

La première électrolyse prend 14 heures pour détruire 50% des cyanures initiaux. Cette électrode n'est pas du tout performante et elle ne peut pas être employée en industrie. Par contre, lors d'une deuxième électrolyse, les performances de l'électrode sont améliorées. Donc, le traitement anodique active l'électrode lors de la première électrolyse. Toutefois, si l'électrode est utilisée pour une troisième électrolyse, il n'y a plus d'amélioration par rapport à la deuxième électrolyse.

L'activation cathodique de l'électrode a peu d'effet sur l'électrode de nickel réduite une fois que celle-ci est activée anodiquement.

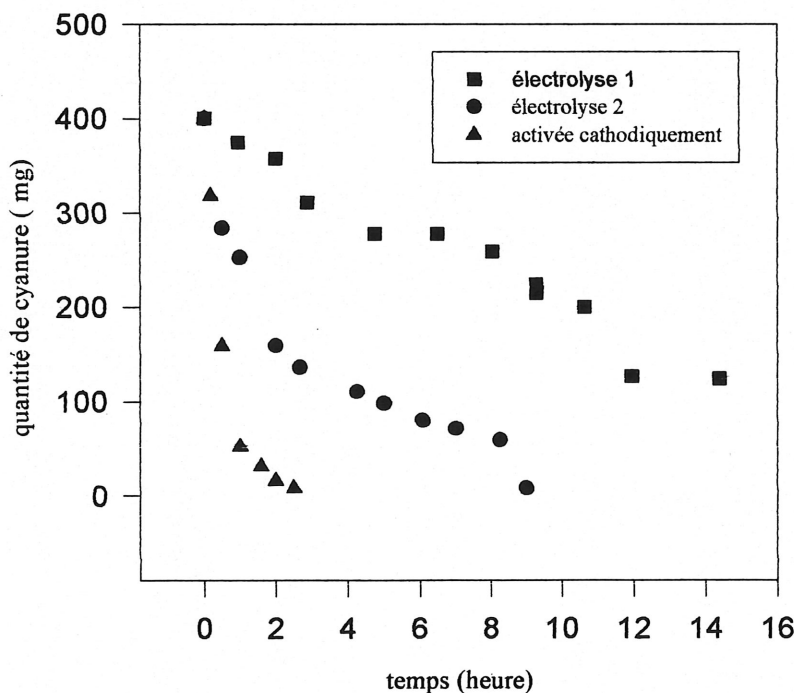


Figure 17. Effets des traitements électrochimiques sur l'électrode de nickel réduite et oxydée

L'électrode réduite et oxydée se comporte différemment comme le démontre la figure 17. Tout comme l'électrode réduite, l'électrode réduite et oxydée n'est pas performante lors de la première électrolyse. Il y a une nette amélioration de l'efficacité lors de la deuxième électrolyse. Ce comportement est très semblable à l'électrode réduite. Par contre, l'électrode réduite et oxydée ayant subi une activation cathodique voit son efficacité augmentée davantage. Il faut maintenant seulement 1 heure environ pour détruire 50% des cyanures initiaux. Donc, le traitement cathodique semble jouer un rôle majeur sur la performance de ces électrodes.

3.2.2.2 Analyses morphologiques

Seules les électrodes réduites et oxydées sont considérées pour cette étude puisqu'elles sont plus performantes que celles réduites après avoir subi les traitements électrochimiques.

La figure 18 montre la surface de l'électrode après l'électrolyse. La surface n'a pas beaucoup changé si on la compare à la figure 11. Les joints de grains ont disparu et la surface présente plus de relief. À plus fort grossissement, les oxydes apparaissent comme étant plus gros soit environ 1 μm . Ce qui signifie que la composition de l'oxyde a peut être changé. D'après la littérature (25), un tel traitement favorise la présence d'hydroxyde de nickel.

La figure 19 montre la morphologie de l'électrode réduite et oxydée après un traitement cathodique d'une heure à un courant de -3 ampères. La structure de l'électrode est complètement différente qu'avant son activation (figure 11). Les joints de grains ont disparu et il y a des dépôts de formes pyramidales sur la surface. Le fait de maintenir un courant cathodique réduit l'oxyde à la surface de l'électrode.

L'analyse élémentaire de cet échantillon indique la présence de nickel, de sodium, de fluor, de silicium, d'aluminium ainsi que de magnésium. Ces différents éléments proviennent de la solution d'électrolytes, NaOH 1M contenant 3% de NaF. Le NaOH et le NaF n'étant pas très

purs, ils peuvent contenir ce genre d'impuretés. L'analyse d'une petite pyramide indique la présence de sodium et de fluor. C'est très probable que ce soit du NaF cristallisé.

La figure 20 représente l'électrode réduite et oxydée activée cathodiquement pendant 1 heure et utilisée pour faire une électrolyse. On voit très bien le changement de morphologie subi après l'électrolyse en comparant avec l'électrode activée (figure 19). Les dépôts pyramidaux formés lors de l'activation ont disparu. De plus, la surface est très poreuse et les grains sont beaucoup plus gros soit environ $1\mu\text{m}$. À faible grossissement (X1000), la surface est très semblable à l'électrode ayant subi seulement une électrolyse sans être activée (figure 18). Toutefois, la surface est plus uniforme lorsque l'électrode est activée.

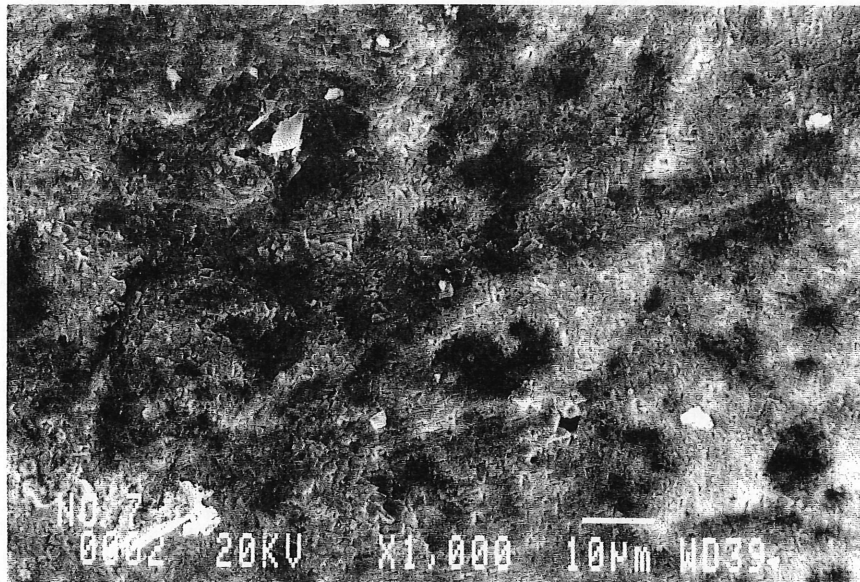


Figure 18. Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée après une électrolyse (grossissement x 1000)

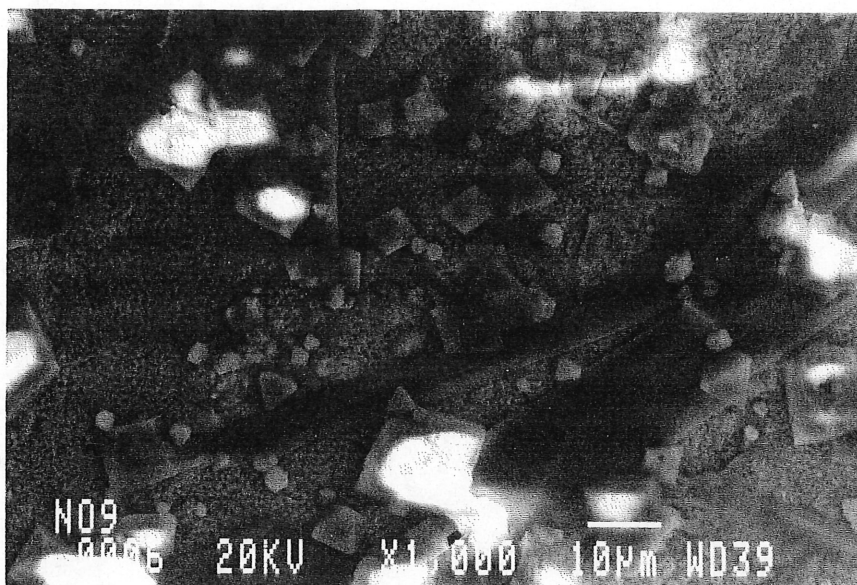


Figure 19. Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée après une activation cathodique (grossissement x 1000)

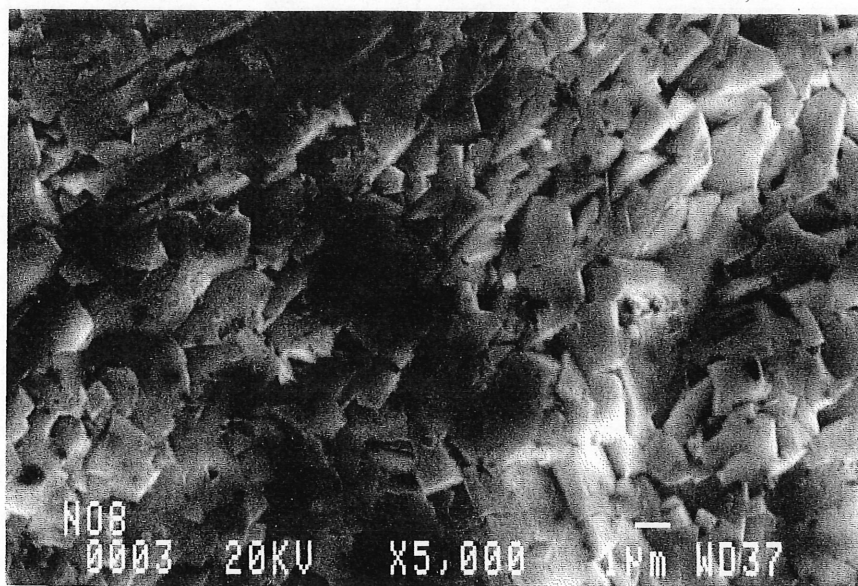


Figure 20. Micrographie de l'électrode de nickel réduite et oxydée activée cathodiquement et ayant subi une électrolyse (x 5000)

3.2.2.3 Discussion

Le traitement électrochimique donne des électrodes beaucoup plus performantes pour l'oxydation des cyanures que le traitement chimique. De plus, ce traitement a une grande influence sur la surface de l'électrode (voir les figures 11,12,13).

Avant l'électrolyse, l'électrode a subi un traitement chimique. L'électrode est composée de grains de NiO d'environ 0.5 μm de dimension (voir figure 12). Cette couche est passivante et l'électrode n'est pas très performante.

Après la première électrolyse, la composition de l'oxyde a changé. Les petits grains de NiO sont remplacés par des grains beaucoup plus gros (1.0 μm) d'hydroxyde de nickel. Ce dernier est un bon conducteur électronique et il a une activité catalytique plus élevée que le NiO (46). La surface de l'électrode montre plus de relief ce qui semble augmenter l'aire de surface de l'électrode (voir figure 18). En effet, l'électrode est plus performante lors de la deuxième électrolyse.

L'électrode qui a subi un traitement cathodique avant l'électrolyse est encore plus performante. La couche d'oxyde à la surface est sensiblement la même que sans traitement cathodique sauf que le dépôt est plus homogène. De plus, les dépôts fluorés peuvent, eux aussi, activer l'électrode.

3.2.3 Études des plaques de nickel par voltampérométrie cyclique

Toutes les études par voltampérométrie cyclique ont été effectuées dans le KOH 1M à 25°C. Pour ces expériences la cellule décrite à la figure 8 a été utilisée. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturé. L'électrode de travail est une plaque de nickel de 1 cm^2 sans traitement chimique. La vitesse de balayage est choisie à 50 mVs^{-1} .

La figure 21 montre l'effet de la concentration de cyanures sur la plaque de nickel. Lorsqu'il n'y a pas de cyanure en solution, le dégagement d'oxygène se produit à un potentiel d'environ 0,52 V. Toutefois, en présence de cyanures en solution, le mur du dégagement d'oxygène est déplacé vers des potentiels plus positifs soit environ 0,75 V ce qui prouve bien que le dégagement d'oxygène soit affecté par l'adsorption des cyanures à la surface du nickel. Ce phénomène a aussi été observé par Kelsall *et al.* (27). Ce déplacement augmente la performance de l'électrode puisqu'il y a beaucoup moins de courant utilisé pour le dégagement d'oxygène durant l'oxydation des cyanures.

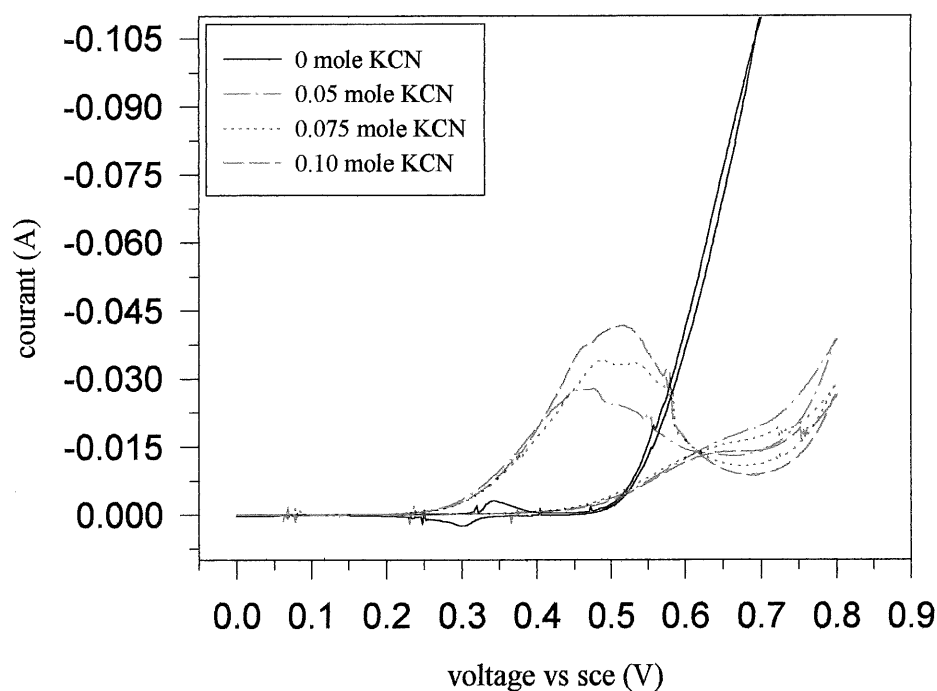


Figure 21. Voltammogramme de la plaque de nickel en présence de différentes concentrations de cyanures, KOH 1M, 50 mVs⁻¹

Les courbes obtenues en présence de cyanures sont semblables à celles obtenues par ce même auteur. Les courbes suivent la même tendance, plus la concentration de cyanures augmente plus la vague à environ 0,47 V augmente.

Le même phénomène de déplacement du mur d'oxygène est observé lorsque l'électrode subit un conditionnement de 20 cycles sans cyanure en solution. La figure 22 montre l'effet du conditionnement. Effectivement, le mur est déplacé vers des potentiels un peu plus positifs soit à environ 0,56 V.

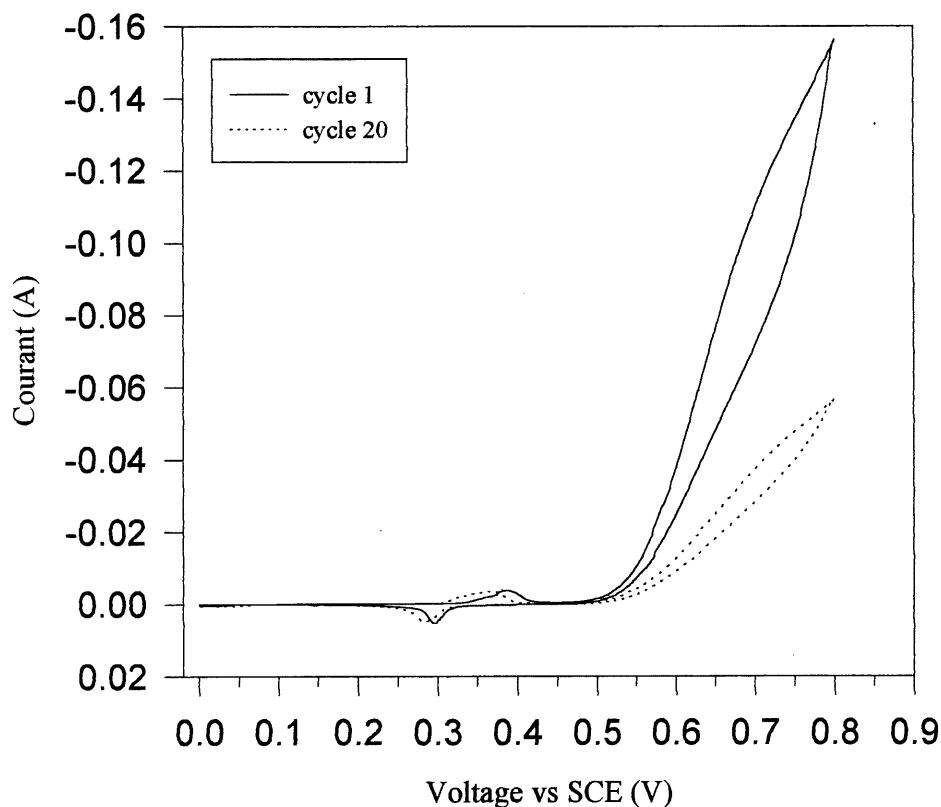


Figure 22. Voltammogramme de la plaque de nickel, KOH 1M, 50 mVs⁻¹

Ces deux résultats indiquent que l'électrode de nickel est activée lorsqu'elle est en présence de cyanures ou lorsqu'elle est conditionnée. La présence de cyanures semble avoir plus d'influence sur le déplacement du mur d'oxygène que le conditionnement sans cyanure. Ces deux types d'activation augmentent les performances de l'électrode.

3.2.4 Reproductibilité

Un des facteurs importants à considérer lors de mesures électrochimiques est la reproductibilité des résultats. Le désavantage des plaques de nickel traitées chimiquement ou électrochimiquement, c'est qu'elles sont peu reproductibles lors de la destruction des cyanures. L'électrode ne réagit pas toujours de la même façon aux divers traitements. Parfois, elle s'améliore très peu et parfois beaucoup. Il est possible seulement d'observer une tendance de l'amélioration lors de ces traitements. Par contre, la plaque de nickel traitée thermiquement est plus reproductible.

3.2.5 Plaque de nickel nettoyée par jet de sable

La plaque de nickel est nettoyée mécaniquement à l'aide de billes de verre. Ce traitement a pour effet d'augmenter la rugosité de l'électrode.

L'électrolyse des cyanures a été réalisée à l'aide de cette électrode. Les mesures ont été effectuées dans le NaOH 1M à 50°C avec un courant anodique appliqué de 3 ampères. En observant la figure 23, on remarque que la destruction des cyanures est beaucoup plus rapide lorsque la plaque de nickel nettoyée par jet de sable est utilisée. En effet, après seulement environ 30 minutes d'électrolyse 50% de la concentration initiale en cyanures est détruite en utilisant la plaque de nickel sandblastée. La plaque de nickel polie, quant à elle, ne permet pas de détruire 50 % de la concentration initiale même après 2 heures d'électrolyse.

Ce phénomène est dû au fait que la rugosité est beaucoup plus grande pour une plaque de nickel nettoyée par jet de sable que la plaque polie (voir tableau 5).

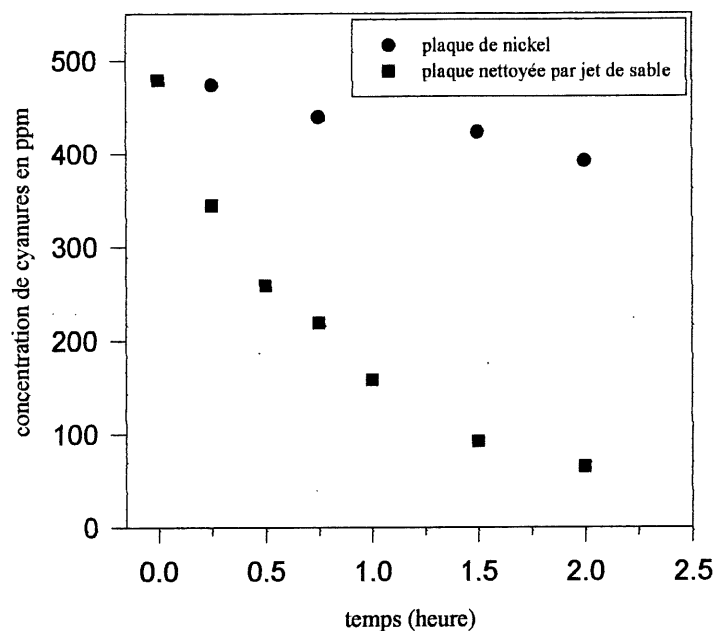


Figure 23. Comparaison entre la plaque de nickel polie et la plaque de nickel nettoyée par jet de sable sur la cinétique de l'oxydation des cyanures

3.3 Électrode de poudre de nickel pressée

Les électrodes conventionnelles de nickel peuvent devenir plus efficaces en augmentant l'aire de surface de l'électrode. L'utilisation de poudre de nickel pour fabriquer donne accès à des surfaces qui sont 4000 fois plus grandes par rapport à la surface géométrique (27).

Dans cette section, des études seront réalisées sur des électrodes de poudre de nickel pressée. Plusieurs essais seront effectués afin de vérifier l'influence de la concentration de la soude, de la concentration de fluor, du courant et de la température sur la vitesse de l'électrolyse.

3.3.1 Reproductibilité

L'avantage des électrodes de poudre de nickel c'est qu'elles sont très reproductibles. Plusieurs tests ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité des mesures sur les électrodes de platine platinisé et sur la poudre de nickel pressée.

L'étude a d'abord été réalisée sur l'électrode de platine afin d'utiliser ses résultats comme point de référence. Les mesures ont été effectuées dans le NaOH 1M contenant 10% de cryolite. La cryolite est un composé fluoré $3(\text{NaF})\text{AlF}_3$. Dans 10% de cryolite, il y a 1.6 M d'ions F^- . Les mesures ont été prises à 90°C avec un courant anodique de 3 ampères.

Les résultats obtenus ne sont pas tout à fait reproductibles comme le montre la figure 24. Il y a une légère différence entre les deux séries de mesures et cette différence augmente avec le temps.

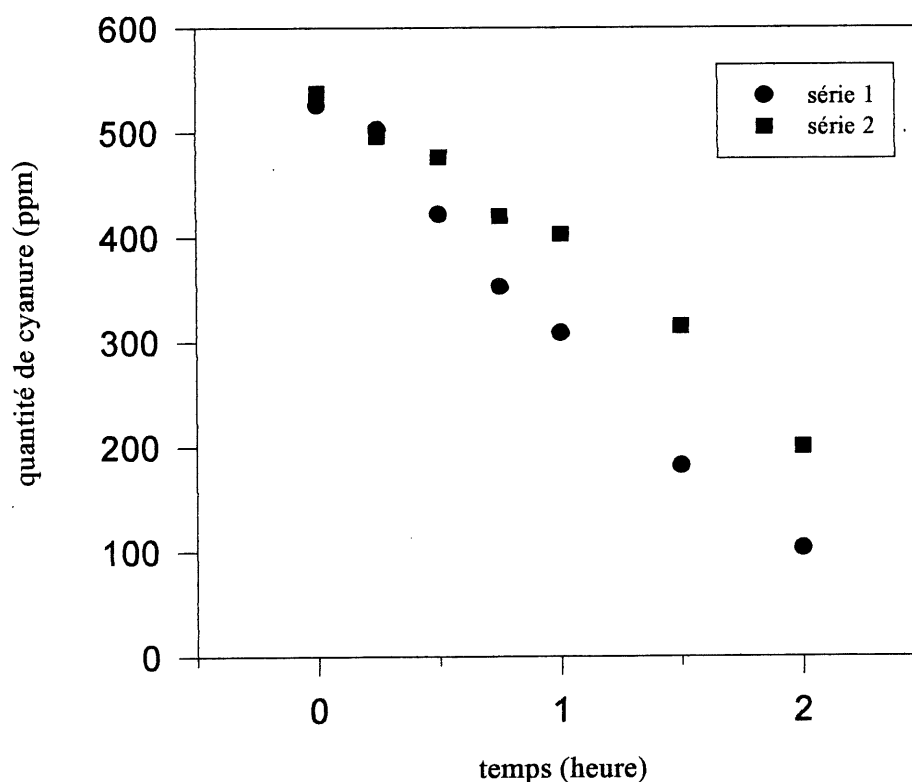


Figure 24. Tests de reproductibilité de l'électrode de platine platinisé

Les tests de reproductibilité sur l'électrode de poudre de nickel donnent de meilleurs résultats que sur l'électrode de platine. La figure 25 montre que l'électrode de poudre de nickel donne des résultats très reproductibles dans différentes conditions d'électrolyses. Les symboles blancs représentent les mesures prises dans le NaOH 1M à 90°C. Les symboles noirs représentent les mesures prises dans le NaOH 1M contenant 0.5M de NaF à 50°C. Toutes les mesures ont été réalisées avec un courant anodique appliqué de 3 ampères.

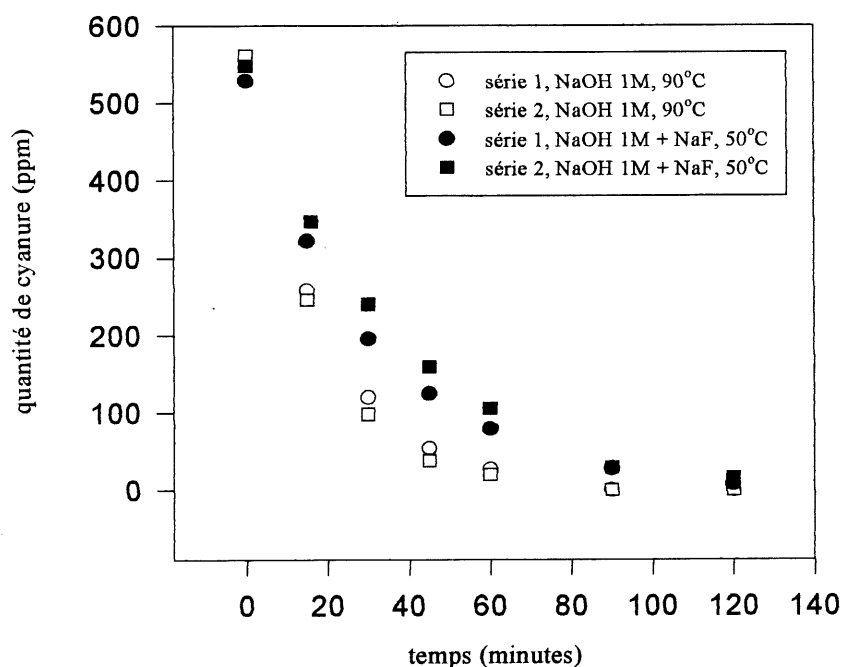


Figure 25. Tests de reproductibilité des électrodes de poudre de nickel

3.3.2 Effets de la concentration de la soude

La figure 26 montre l'effet de la concentration de la NaOH sur la vitesse de destruction des cyanures pour une électrode de poudre de nickel pressée. Dans chaque expérience, les facteurs suivants ont été maintenus constants : la concentration de NaF à 0.5 M, la température à 50°C et un courant anodique de 3 ampères. On note que le NaOH a peu d'influence pour des

concentrations entre 0,1 et 1 M. Toutefois, la vitesse de destruction est un peu plus faible lorsque la concentration en soude est de 3 M et qui pourrait s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la solution.

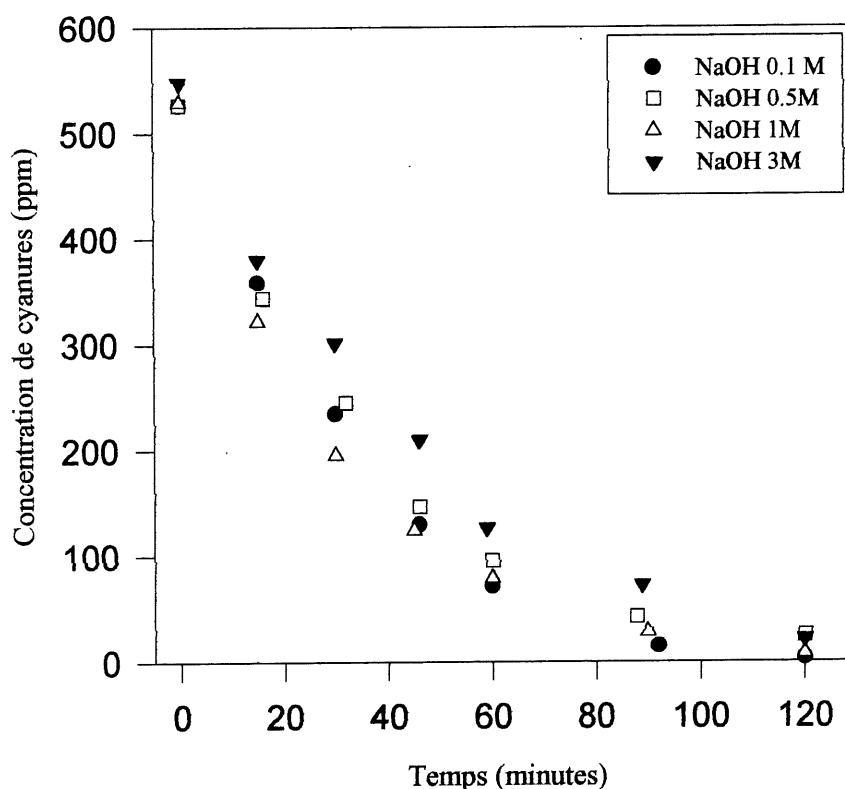


Figure 26. Effets de la concentration de NaOH sur l'électrolyse

3.3.3 Effets de la concentration du fluor

Il est important de vérifier l'importance de la présence des fluorures sur la destruction des cyanures et sur la stabilité des électrodes face à la corrosion dans un milieu fluoré. Des concentrations de NaF de 0 à 0,5 M ont été utilisées. L'effet de cette variation a été vérifié dans deux concentrations de soude différentes à une température de 50°C et sous un courant

anodique de 3 ampères. Dans le NaOH 1M, la figure 27 montre que le NaF n'a pas d'effet sur la vitesse de destruction des cyanures. Le même phénomène est observé dans le NaOH 0.1M.

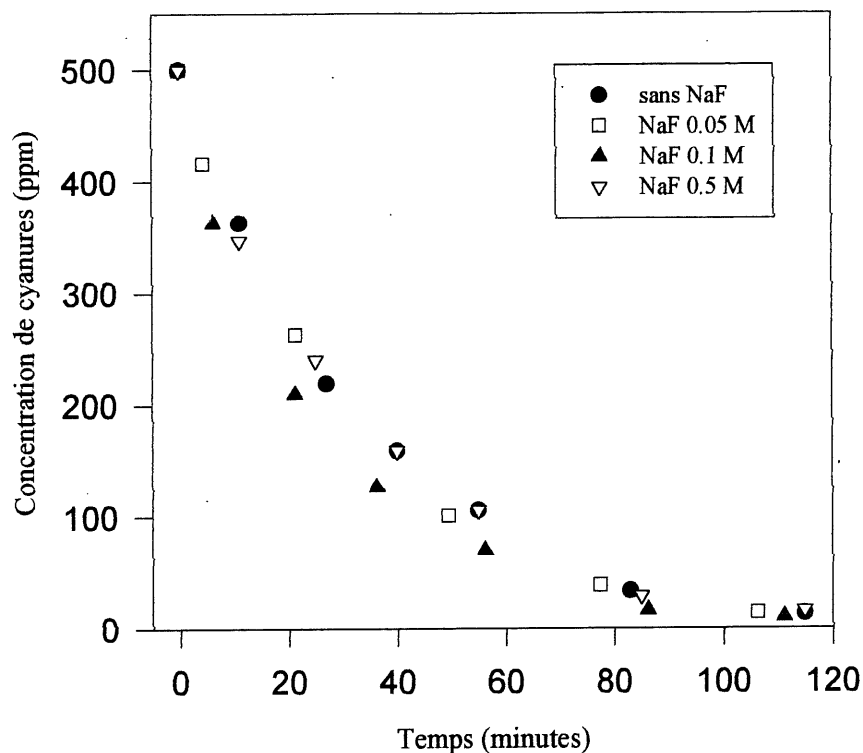


Figure 27. Effets de la concentration du fluor sur l'électrolyse

L'emploi de cryolite augmente la concentration du fluor libre en solution d'un facteur trois comparativement au NaF 0,5 M. Toutefois, l'utilisation de la cryolite n'a pas d'effet sur la vitesse de destruction des cyanures lorsque l'électrode de poudre de nickel est employée.

Une étude similaire a été réalisée pour regarder l'effet de la concentration du fluor sur l'électrode de platine. L'étude a porté sur l'effet des deux composés de fluor sur la destruction des cyanures et les résultats sont présentés à la figure 28.

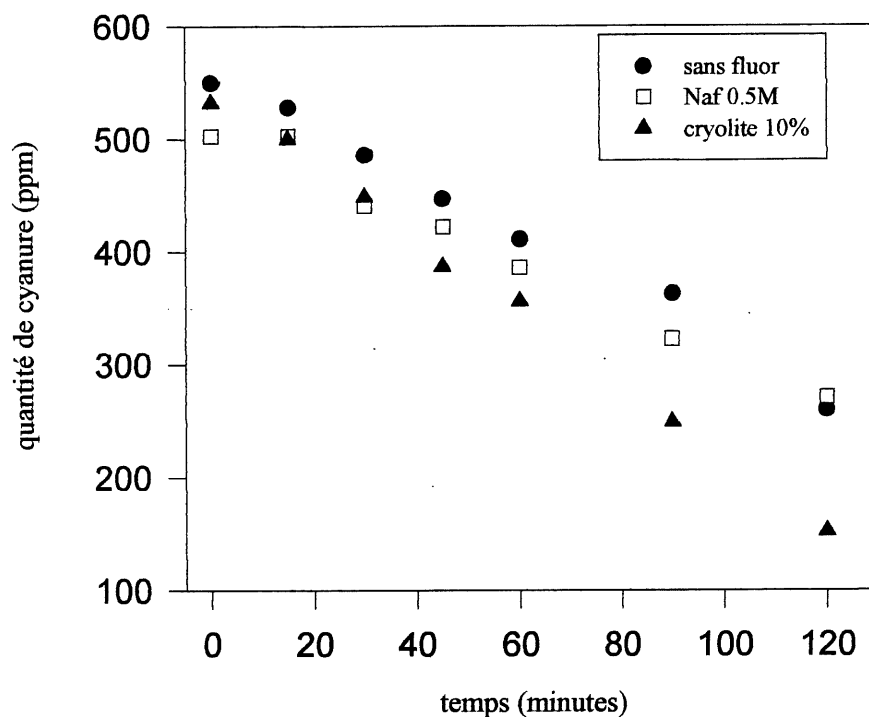


Figure 28. Effets du fluor sur l'électrode de platine

Les mesures ont été prises dans le NaOH 1 M à 90°C. L'étude a d'abord été faite sans fluorure à titre comparatif. Ensuite, du fluorure de sodium 0,5 M a été utilisé. Une très faible amélioration de la performance de l'électrode a été observée. Par la suite, une solution contenant 10% de cryolite a été étudiée. Les performances de l'électrode sont légèrement supérieures au début de l'expérience, mais lorsque le temps augmente, l'écart est plus grand augmentant la quantité de cyanures détruits après deux heures à plus de 100 ppm.

3.3.4 Effets du courant

L'effet du courant a été observé pour les électrodes de platine platinisé et de poudre de nickel pressée. Des courants de 1, 3, 5 et 7 ampères pour l'électrode de platine ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées dans une solution de NaOH 1M contenant NaF 0,5 M maintenue à

50°C. Des phénomènes très différents sont observés selon l'électrode étudiée. Pour l'électrode de platine platinisé, l'effet du courant est très important comme le démontre la figure 29.

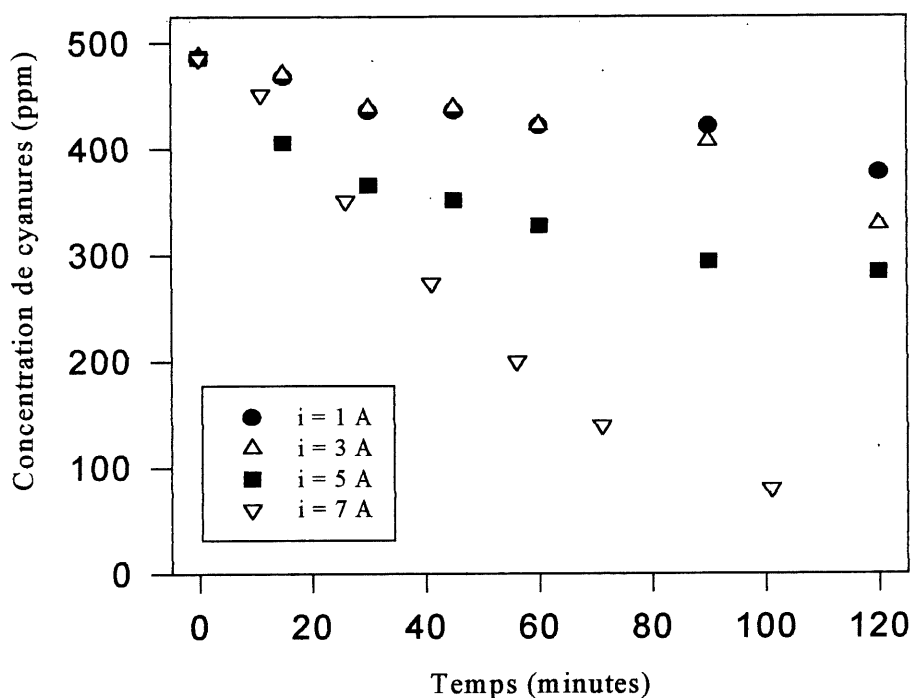


Figure 29. Effets du courant sur l'électrode de platine platinisé

Lorsque l'électrode de platine platinisé a été employée, la période de deux heures utilisée pour la prise des mesures, n'était pas suffisante pour détruire tous les cyanures présents. Il y a seulement lorsque le courant utilisé était de 7 ampères où la quantité de cyanures a pu être réduite à moins de 100 ppm. On remarque que la vitesse de destruction des cyanures et la quantité détruite augmentent en fonction du courant appliqué.

Pour l'électrode de nickel, l'effet du courant est plus faible comme le montre la figure 30.

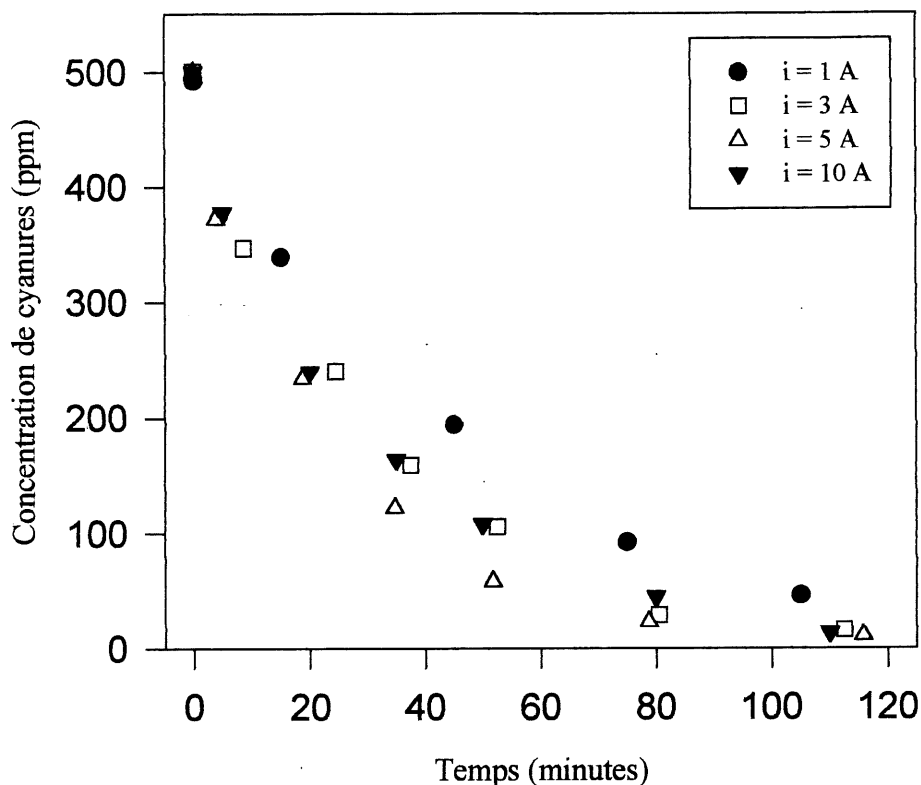


Figure 30. Effets du courant sur l'électrode de nickel

Les mesures ont été effectuées dans une solution de NaOH 1M contenant NaF 0,5 M maintenue à 50°C. Des courants de 1, 3, 5 et 10 ampères ont aussi été étudiés. Dans tous les cas où l'électrode de poudre de nickel pressée a été utilisée, la plupart des cyanures présents initialement ont été détruits. Le tableau 3 montre le temps nécessaire pour détruire 50% des 500 ppm de cyanures initiaux ($t_{1/2}$) et la charge reliée à ces temps de destruction (efficacité de courant) en fonction du courant anodique appliqué pour l'électrode de poudre de nickel. On remarque qu'il y a une diminution du $t_{1/2}$ en fonction du courant pour les courants de 1,3 et 5 ampères. Aucune amélioration n'est observée lorsqu'un courant de 10 ampères est utilisé. On note aussi que l'efficacité de courant diminue lorsque le courant augmente puisque la charge nécessaire pour détruire 50% des cyanures présents initialement augmente en fonction du courant anodique appliqué. Ce phénomène s'explique par une augmentation du dégagement d'oxygène lorsque le courant augmente.

Tableau 3. Paramètres de l'électrolyse pour l'électrode de nickel

Courant	$t_{1/2}$	Charge
Ampères	Minutes	Coulombs
1	36	2150
3	22	3960
5	18	5400
10	19	11400

3.3.5 Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de destruction des cyanures a été réalisée sur une électrode de poudre de nickel dans une solution contenant du NaOH 1M et NaF 0,5M avec un courant appliqué de 3 ampères. La figure 31 montre les résultats obtenus.

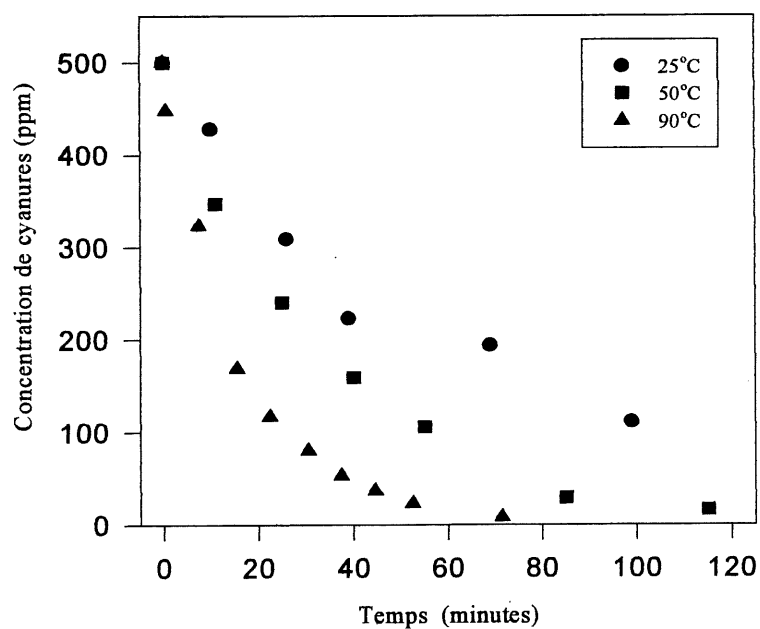


Figure 31. Effets de la température pour l'électrode de nickel

On remarque que le temps nécessaire pour oxyder 50% des cyanures initialement présents diminue avec l'augmentation de la température soit, 46 minutes à 25°C, 23 minutes à 50°C et 10 minutes à 90°C.

3.3.6 Comparaison des performances de différentes électrodes de platine et de nickel

La destruction des cyanures a été étudiée dans une solution de NaOH 1M à 50°C pour un courant de 3 ampères en utilisant différentes électrodes de nickel et de platine. Les performances d'une grille de platine, d'une grille de platine platinisé, d'une plaque de nickel polie et d'une électrode de poudre de nickel pressée sont comparées à la figure 32.

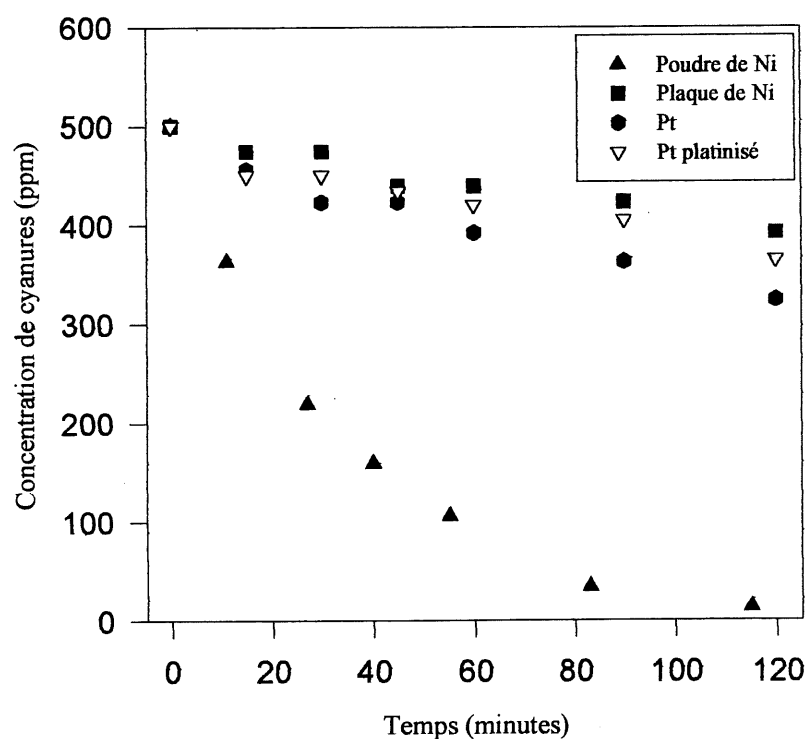


Figure 32. Comparaisons des électrodes de nickel et de platine

Il est très clair que la plaque de nickel polie est la moins performante des électrodes étudiées. Les électrodes de platines montrent des performances équivalentes et légèrement meilleures que la plaque de nickel polie. L'électrode de poudre de nickel pressée montre une activité nettement supérieure aux trois autres électrodes étudiées.

Les meilleurs résultats de tous les essais effectués ont été obtenus à 90°C à un courant de 3 ampères. Pour l'électrode de poudre de nickel, c'est dans le NaOH 1M et pour l'électrode de platine platinisé dans le NaOH 1 M contenant 10% de cryolite, que les meilleurs résultats ont été obtenus. La figure 33 démontre que l'électrode de nickel est beaucoup plus efficace que l'électrode de platine. De plus, la courbe de destruction des cyanures est linéaire en fonction du temps pour l'électrode de platine tandis qu'elle est exponentielle pour l'électrode de poudre de nickel.

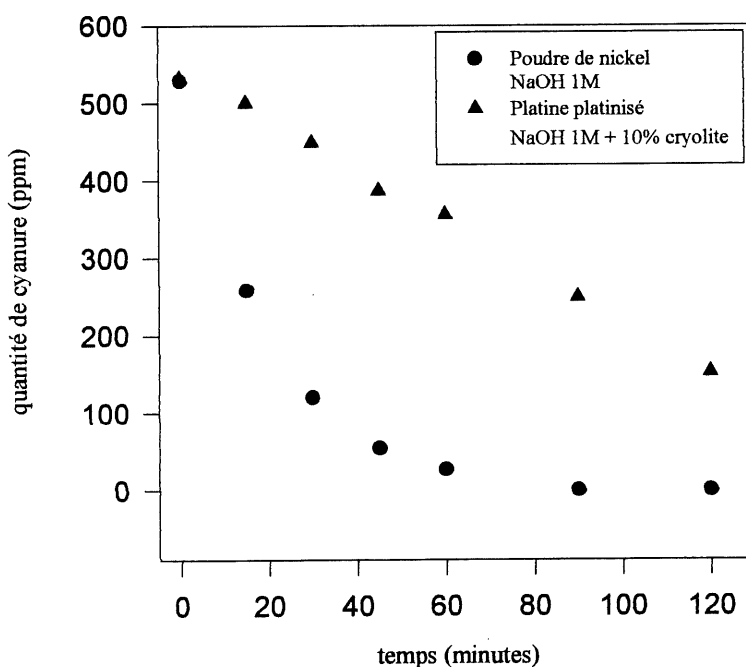


Figure 33. Meilleures performances pour l'électrode de nickel et de platine

3.3.7 Effets de la concentration des cyanures

L'effet de la concentration de cyanures a été étudié sur une électrode de poudre de nickel pressée. Des concentrations de 1000 à 7000 ppm de cyanures ont été ajoutées dans le NaOH 1M. L'étude a été effectuée à 50°C avec un courant appliqué de 3 ampères. La figure 34 montre les résultats obtenus. On remarque qu'il semble y avoir deux groupes de courbes. Le premier groupe comprend les concentrations de 1000 à 3000 ppm où la majorité des cyanures se détruit en un temps d'environ 2 heures. La courbe représentant la concentration de 4000 ppm est comprise entre les deux groupes. Le deuxième groupe de courbes qui comprend les concentrations de 5000 à 7000 ppm, montre une destruction presque complète après 4 heures.

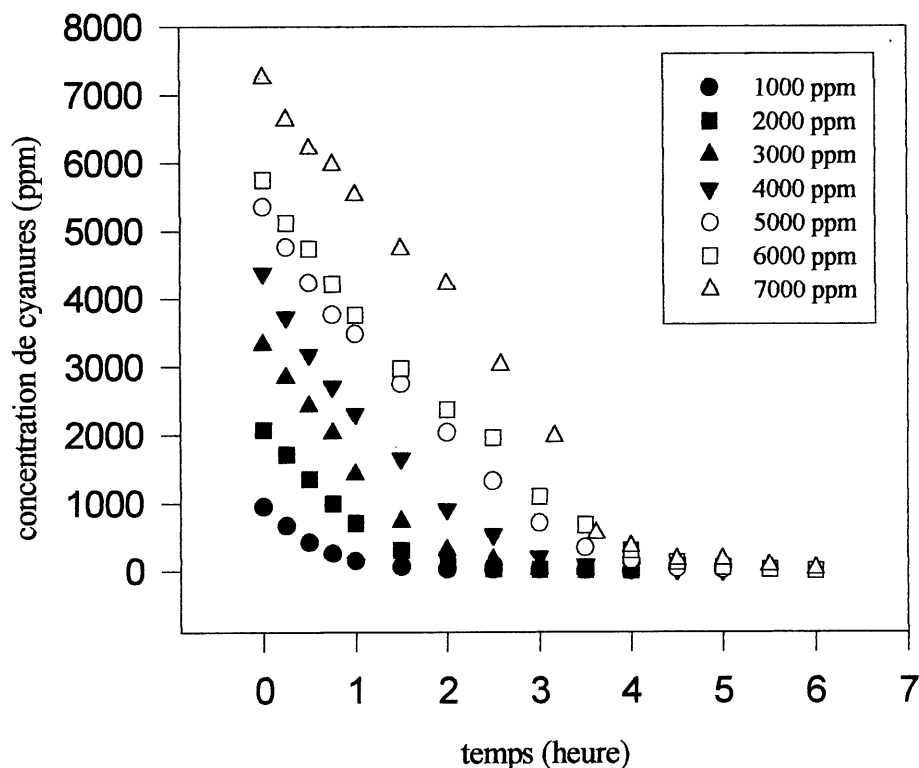


Figure 34. Effets de la concentration de cyanures

La figure 35 montre les courbes du logarithme naturel (\ln) de la concentration de cyanures en mmol/l en fonction du temps. On peut remarquer la présence de deux pentes dont une pour un \ln de la concentration supérieure à 3,36 (pour une concentration de cyanures plus grande que 1000 ppm) et l'autre pour un \ln de la concentration inférieure à 3,36.

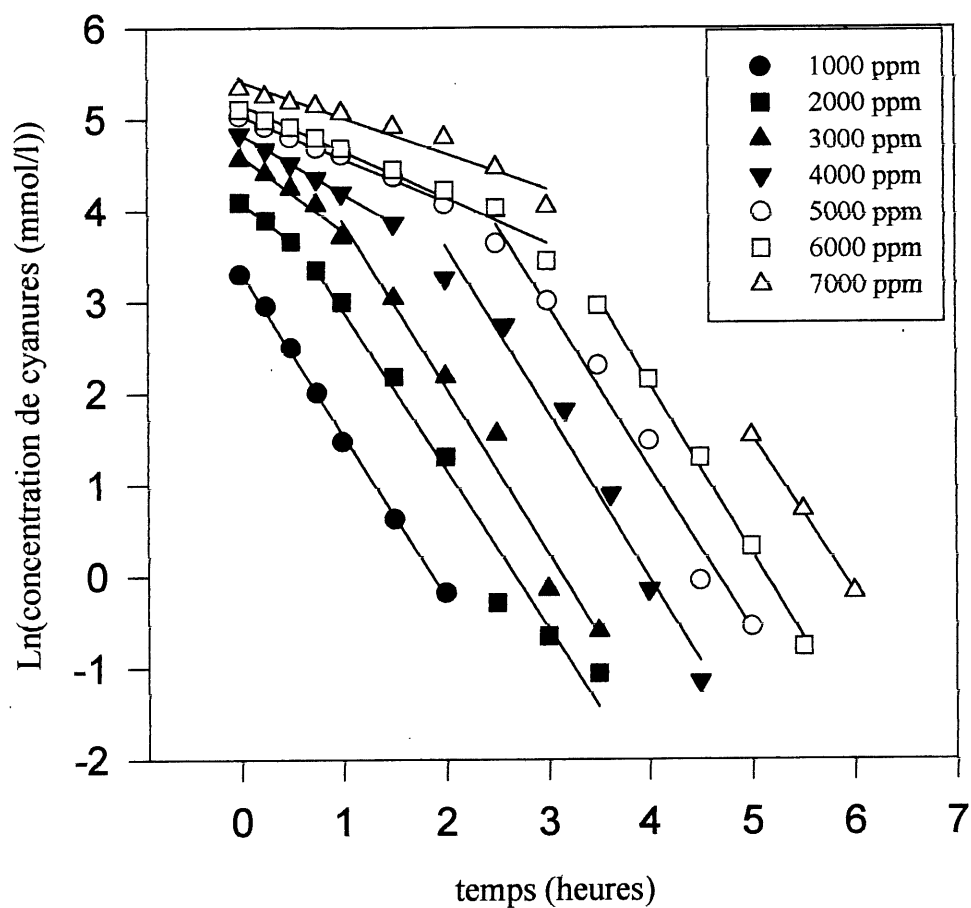


Figure 35. Logarithme naturel de la concentration de cyanures en fonction du temps

Le tableau 4 contient les valeurs des pentes obtenues pour chaque section des courbes. On remarque que pour des concentrations supérieures à 1000 ppm, première partie de la courbe, il

n'y a pas de constance dans la pente. Ce qui indique que le mécanisme de destruction des cyanures n'est pas le même en fonction de la concentration de cyanures. Par contre, lorsque la concentration restante est inférieure à 1000 ppm, deuxième partie de la courbe, la pente des droites du ln de la concentration en fonction du temps se situe entre -1,71 et -1,86 donc le mécanisme serait approximativement le même dans ce domaine de concentration peu importe la concentration initiale de cyanures.

Tableau 4. Pentes des droites du ln de la concentration en fonction du temps

Courbes	Pente	Pente
	Concentration > 1000 ppm	Concentration < 1000 ppm
1000		-1,78
2000	-0,85	-1,74
3000	-0,81	-1,81
4000	-0,65	-1,81
5000	-0,47	-1,77
6000	-0,51	-1,86
7000	-0,39	-1,71

3.3.8 Électrode de nickel de Raney

L'électrode de nickel de Raney a été activée dans le NaOH 30% à 70°C pendant 6 heures. L'électrolyse a été effectuée dans le NaOH 1M à 50°C avec un courant anodique de 3 ampères. La figure 36 montre les résultats obtenus. L'électrode de nickel de Raney est beaucoup plus performante que la plaque de nickel. Toutefois, elle est un peu moins efficace que l'électrode de poudre de nickel pressée pour la destruction des cyanures.

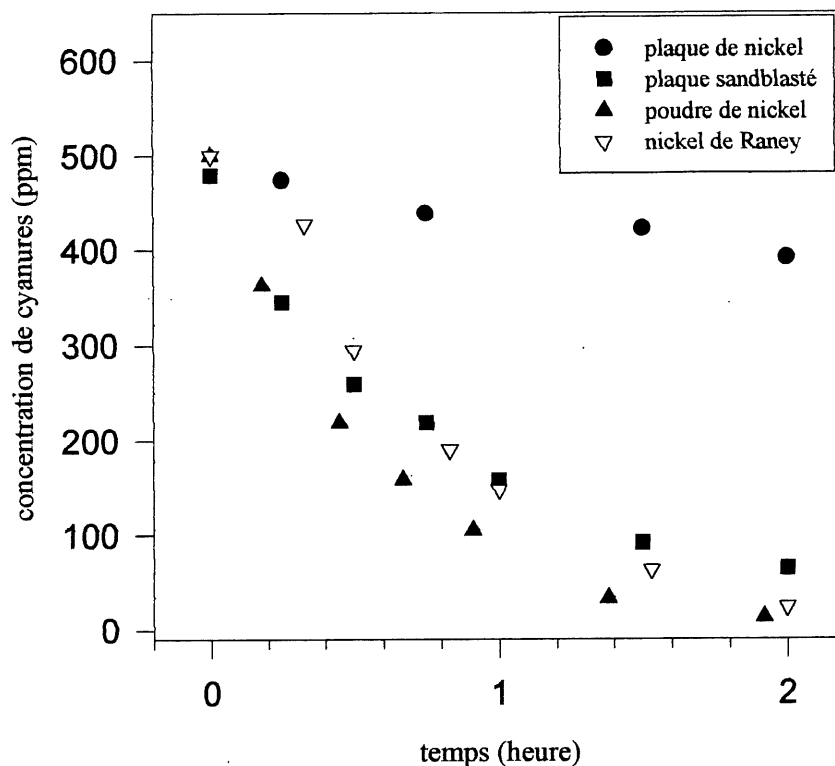


Figure 36 Performance de l'électrode de nickel de Raney

Ces résultats peuvent être expliqués en regardant la rugosité des électrodes. En effet, plus la rugosité augmente plus l'électrode est performante puisque l'aire de travail est plus élevée. Les mesures de capacité de la double couche ont été prises par impédance et elles sont données au tableau 5.

Tableau 5. Capacité de la double couche des électrodes de nickel

Électrodes	Cde fcm ⁻²
Nickel poli	4 x 10 ⁻⁶
Nickel nettoyé par jet de sable	860 x 10 ⁻⁶
Poudre de nickel pressée	52 x 10 ⁻³

La plaque de nickel nettoyée par jet de sable est environ 400 fois plus rugueuse que la plaque polie. La poudre de nickel pressée est la plus rugueuse des électrodes d'un facteur d'environ 10000 fois.

3.4 Conclusion

Toutes ces études permettent d'affirmer que les électrodes de poudre de nickel pressées offrent les meilleures performances. D'après les résultats obtenus, les meilleures conditions d'électrolyse pour détruire les cyanures sont une solution de NaOH 1M, à 50°C, à un courant anodique appliqué de 3 ampères. Premièrement le NaOH 1M semble être plus représentatif du pH des résidus cyanurés des compagnies que les autres concentrations de NaOH. Le choix de la température est de 50°C qui est un bon compromis entre un temps raisonnable pour l'oxydation des cyanures et une économie d'électricité et d'équipement pour maintenir le bain à 90°C. De plus, à 90°C, il y a beaucoup plus de d'évaporation et il est difficile de maintenir stable le niveau du bain. Enfin, un courant de 3 ampères est utilisé puisqu'il permet d'obtenir un bon temps pour l'oxydation des cyanures sans qu'il y ait trop de pertes associées au dégagement d'oxygène.

L'électrode de nickel est très stable durant l'électrolyse. Les analyses d'absorption atomique de la solution d'électrolyse confirment bien qu'il n'y a pas de nickel dissout dans la solution. De plus, il est possible d'utiliser plusieurs fois l'électrode sans que ses performances soient diminuées. Enfin, l'électrode de poudre de nickel résiste très bien à la présence de fluorures contrairement aux électrodes de titane.

CHAPITRE 4

DESTRUCTION DES CYANURES À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE D'OXYDE D'ÉTAIN

4.1 Introduction

Dans ce chapitre plusieurs méthodes de préparation vont être étudiées afin de fabriquer des électrodes d'oxyde d'étain. Tout d'abord, la préparation d'électrode en mélangeant de la poudre de nickel et de la poudre de SnO_2 sera étudiée. Ensuite, les méthodes permettant d'obtenir des films minces d'oxyde d'étain seront étudiées, soit la préparation de l'oxyde d'étain par immersion du nickel dans une solution de SnCl_4 ou par la méthode de sol-gel.

Plusieurs études vont être effectuées pour mettre au point un appareil capable de déposer des films d'oxydes d'étain de façon contrôlée sur un support de verre ou de nickel par la méthode de sol-gel. Plusieurs études seront effectuées sur un support de verre afin d'analyser les divers paramètres tels que la vitesse de trempage, le taux d'humidité et la température, qui peuvent avoir une influence sur les films d'oxyde d'étain.

Le nickel va être utilisé comme support afin de mettre en évidence l'influence du film lors de la destruction des cyanures.

4.2 Préparation de SnO_2 par immersion

Par cette méthode un film d'oxyde d'étain est obtenu en plongeant le support de nickel dans une solution de SnCl_4 . Deux supports ont été étudiés, la poudre de nickel et la plaque de nickel. Pour la première électrode, l'oxyde d'étain est déposé sur une électrode de poudre de nickel. Cette dernière est d'aspect gris foncé avant l'électrolyse et elle devient boursoufflée à certains endroits et avec des petits dépôts noirs après l'électrolyse. L'électrolyse a été

effectuée dans le NaOH 1M à 50°C pour un courant anodique appliqué de 3 ampères. Cette électrode donne exactement les mêmes résultats que la poudre de nickel comme le démontre la figure 37.

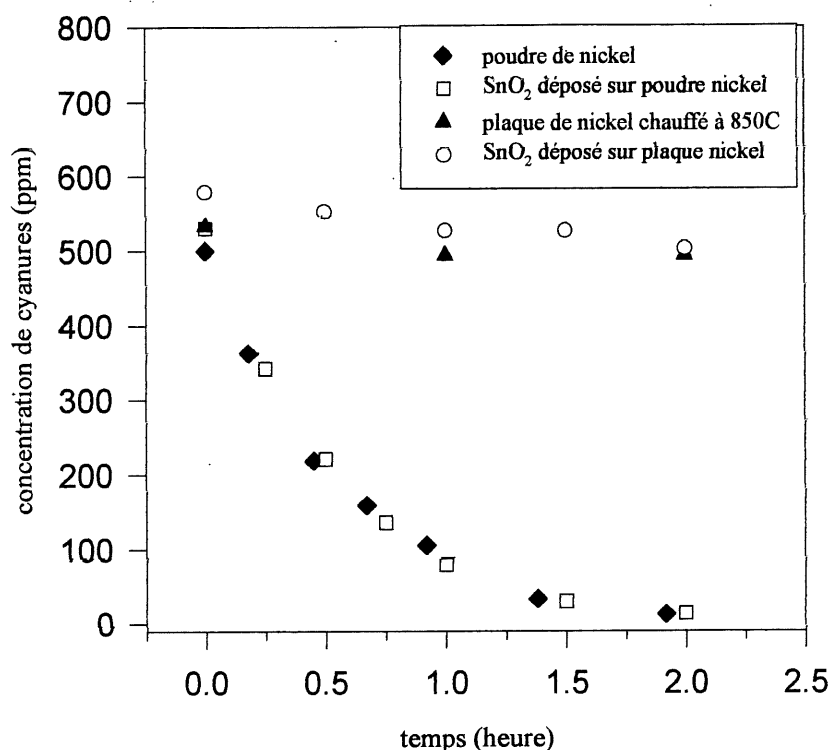


Figure 37. Destruction des cyanures à l'aide d'une électrode d'oxyde d'étain fabriquée par immersion

Pour la deuxième électrode, une plaque de nickel a été choisie comme support. L'électrode est gris pâle avant l'électrolyse et elle a le même aspect après l'électrolyse. Cette électrode n'est pas plus performante que l'électrode de plaque de nickel sans dépôt comme le montre la figure 37. Les études de diffraction des rayons X de ces deux électrodes révèlent seulement la présence de nickel. Il semble que la déposition n'ait pas fonctionné ou bien le dépôt est si petit qu'il n'est pas détectable par les rayons X.

4.3 Préparation de SnO_2 par précipitation

L'électrode d'oxyde d'étain est aussi fabriquée en mélangeant une poudre d'oxyde d'étain obtenue par précipitation (39) et la poudre de nickel. Des électrodes contenant 10, 20 et 30% de poudre de SnO_2 ont été fabriquées. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 38.

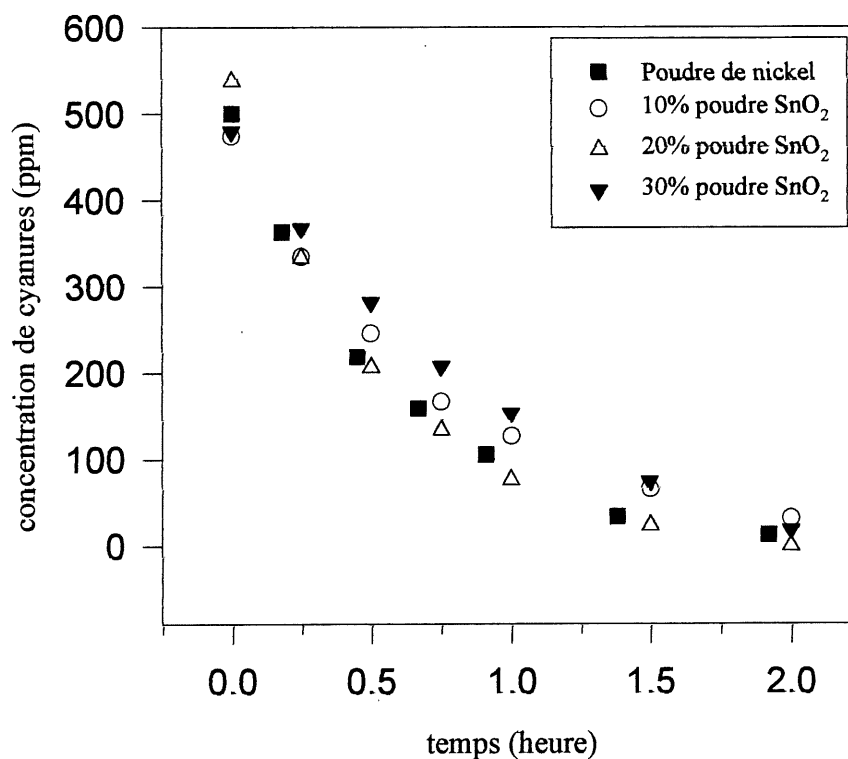


Figure 38. Destruction de cyanures à l'aide d'électrode de poudre d'oxyde d'étain

L'électrolyse a été effectuée dans le NaOH 1M à 50°C avec un courant de 3 ampères. Ces résultats montrent très bien que la présence de poudre de SnO_2 influence très peu les performances de l'électrode. Donc, l'ajout de poudre d'oxyde d'étain ne permet pas d'améliorer l'activité de l'électrode de poudre de nickel pressée. Il faut noter que la meilleure

électrode contenant du SnO_2 est celle où il y en a 20% même si une électrode contenant 30% de poudre d'oxyde d'étain a aussi été testée. Cette dernière est peu moins efficace que les autres. Ces électrodes sont difficilement soudables. C'est pour cette raison que l'étude s'est terminée à cette concentration.

4.4 Préparation de l'oxyde d'étain par sol-gel

Tout d'abord, nous allons synthétiser la solution d'alkoxyde d'étain. Ensuite, l'étude des films d'oxydes d'étain se fera en deux étapes. La première étape portera sur les divers paramètres qui peuvent avoir une influence sur le film d'oxyde d'étain. Pour cette étude, une plaquette de verre sera utilisée comme support.

Lors de la deuxième étape, le film d'oxyde d'étain sera déposé sur du nickel pour permettre une étude de la stabilité du film et de la cinétique de la destruction des cyanures.

4.4.1 Préparation de la solution d'alkoxyde d'étain

La solution de trempage pour l'oxyde d'étain dopé et non dopé est préparée à l'aide d'alkoxydes (36). Ces derniers sont directement synthétisés en laboratoire à partir de chlorure d'étain et de chlorure d'antimoine. Ces composés sont dissous dans l'éthanol absolu et chauffés à reflux pendant 2 heures. L'alkoxyde est obtenu en évaporant complètement l'éthanol à l'aide d'une pompe à vide. L'alkoxyde d'étain, $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ est une poudre jaunâtre tandis que l'alkoxyde d'antimoine, $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, est un liquide. Les alkoxydes sont très instables et c'est pour cette raison qu'ils sont très difficiles à caractériser. De plus, ils sont très sensibles à l'air et sont peu solubles dans les solvants conventionnels.

Les spectres RMN ^1H 300MHz de l'alkoxyde d'étain et d'antimoine fabriqués au laboratoire ont été obtenus dans le méthanol deutéré. De plus, les spectres des alkoxydes commerciaux ont été obtenus dans les mêmes conditions afin d'avoir un spectre de référence.

Formule brut : $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ synthétisé

RMN ^1H (300MHz, MeO-d_4 , δ ppm) : 2,03 (8H, $J=7.1$ Hz, CH_2), -0,39 (12H, $J=7.1$ Hz, CH_3)

Formule brut : $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ commercial

RMN ^1H (300MHz, MeO-d_4 , δ ppm) : 2.03 (8H, $J=7.1$ Hz, CH_2), -0.40 (12H, $J=7.1$ Hz, CH_3)

Formule brut : $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ synthétisé

RMN ^1H (300MHz, MeO-d_4 , δ ppm) : 3.60 (6H, $J=7.1$ Hz, CH_2), 1.17 (9H, $J=7.1$ Hz, CH_3)

Formule brut : $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ commercial

RMN ^1H (300MHz, MeO-d_4 , δ ppm) : 3.60 (6H, $J=7.0$ Hz, CH_2), 1.17 (9H, $J=7.1$ Hz, CH_3)

Les spectres des deux alkoxydes synthétisés correspondent très bien aux spectres des alkoxydes commerciaux. Donc, on est bien en présence de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ et de $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$. Les deux spectres sont présentés à la figure 39 et 40.

L'analyse thermogravimétrique de la poudre d'alkoxyde d'étain confirme ces résultats. La figure 41 montre les résultats obtenus. On voit bien qu'il y ait une perte de poids avant 250°C qui est reliée à la perte de molécules d'eau, de solvant et de molécules organiques. Lorsque la poudre atteint une température d'environ 300°C , il y a un changement évident dans la structure de la molécule. En effet, entre 250°C et 420°C , la molécule perd 46.24% de son poids pour ensuite se stabiliser jusqu'à 900°C . Les spectres de diffraction des rayons X confirment qu'à partir de 400°C , l'oxyde d'étain, SnO_2 , est formé (voir section 4.4.2). D'ailleurs, les calculs théoriques indiquent que la molécule de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ perd 49% de son poids pour se transformer en SnO_2 . Il est donc évident que la molécule de départ est bien du $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

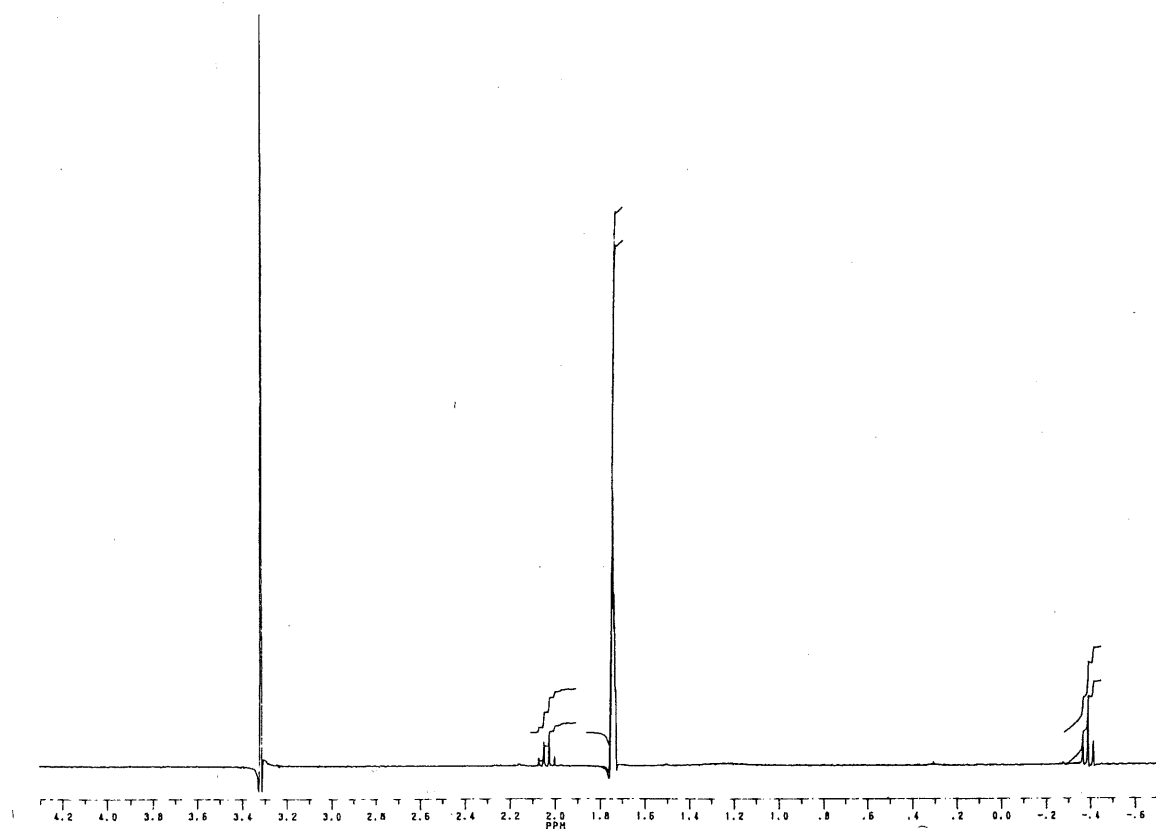


Figure 39. Spectre RMN ^1H de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ dans MeOH-D_4

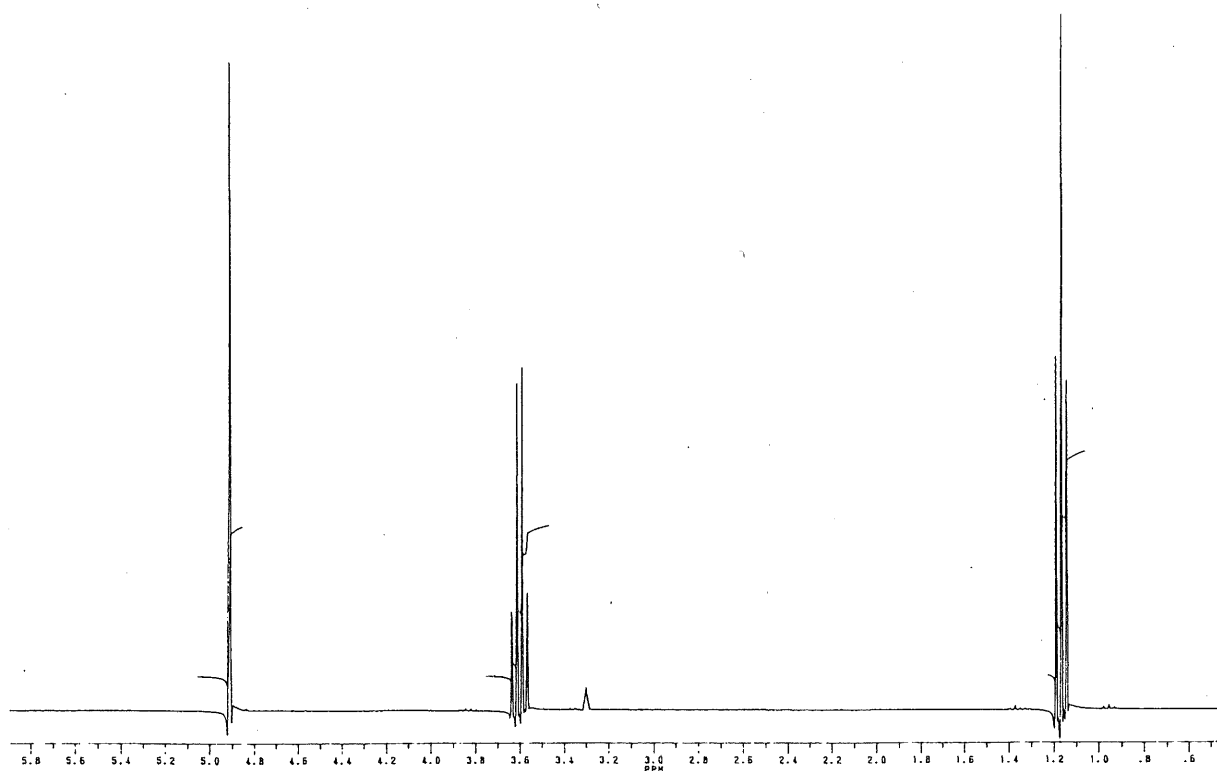


Figure 40. Spectre RMN ^1H de $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ dans MeOH-D_4

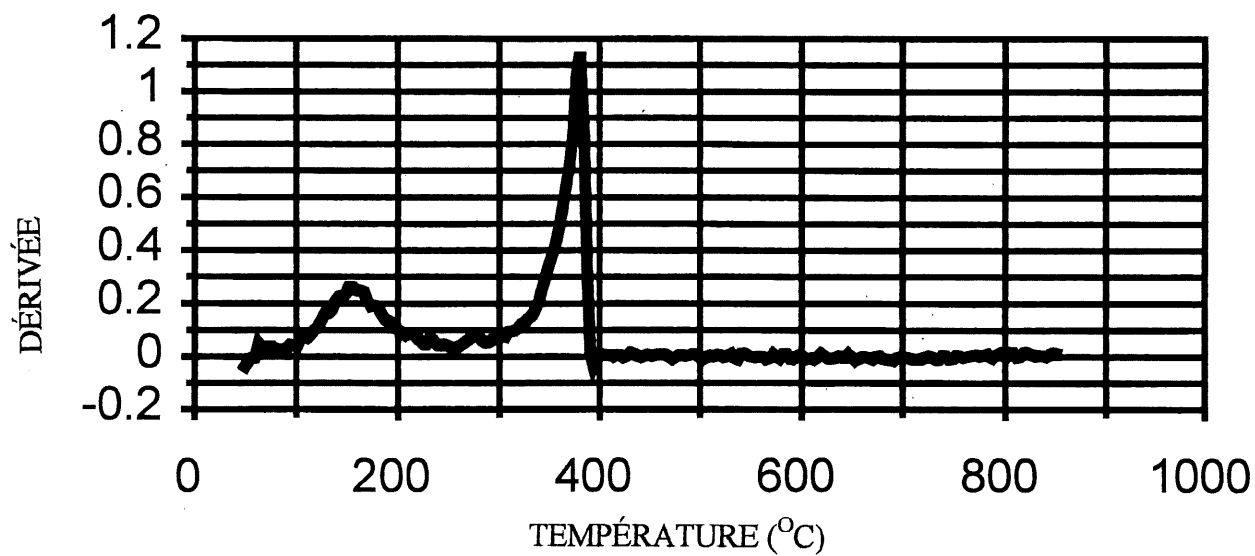
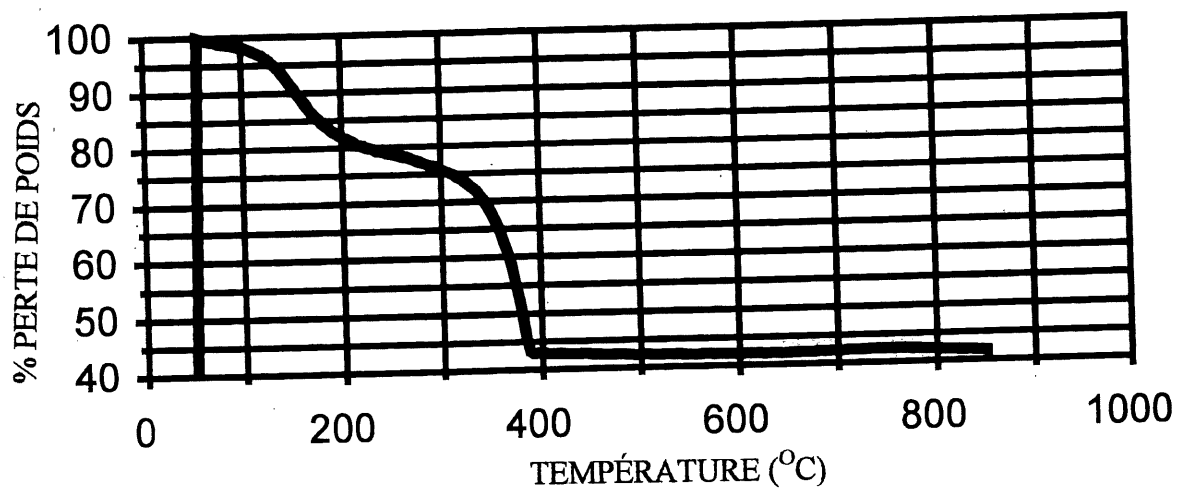


Figure 41. Analyse thermogravimétrique de l'alkoxyde d'étain

4.4.2 Effets de la température de cuisson

Pour obtenir l'oxyde d'étain, il faut chauffer le support sur lequel la solution d'alkoxyde est déposée. L'effet de différentes températures de cuisson a été étudié sur des plaques de verre sur lesquelles une goutte de la solution d'alkoxyde a été déposée. La plaque de verre est placée dans le four tubulaire sous argon et lorsque le four atteint la température voulue, il est maintenu une heure à cette température sous atmosphère d'oxygène. Par la suite, le four est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante sous atmosphère d'argon. Les dépôts obtenus ont été analysés par la diffraction des rayons X. Les spectres sont présentés à la figure 42.

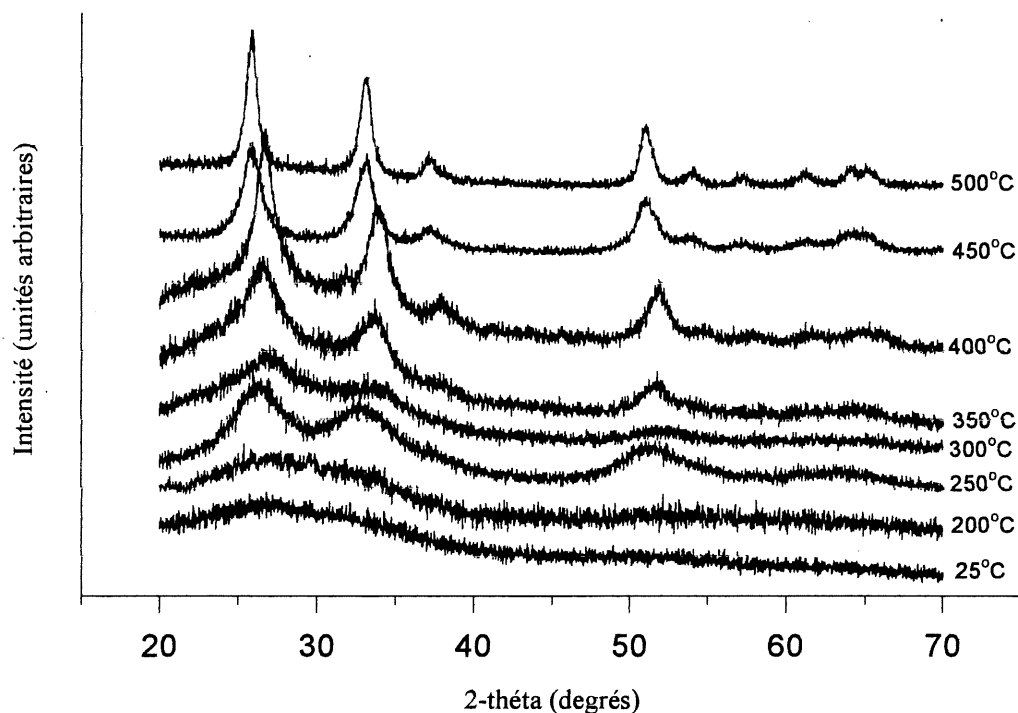


Figure 42. Diffractogramme de l'oxyde d'étain cuit à différentes températures

On voit très bien sur ces spectres que la température a un effet sur l'amorphicité du film d'oxyde d'étain. À une température de 250°C, on reconnaît les plans (110), (101) et (211) qui sont donnés respectivement par les raies 2-théta égales à 26,5, 33,9 et 51,7. Plus la température est augmentée plus l'oxyde d'étain devient cristallin. Toutefois, ces résultats démontrent qu'il faut une température d'au moins 400°C pour obtenir un film d'oxyde d'étain peu amorphe. Ces résultats sont en accord avec l'analyse thermogravimétrique qui confirme qu'à 400°C, il y a un changement dans la structure de la molécule. À partir de 400°C, le plan (200) apparaît pour 2-théta égal à 38,0. La structure du film correspond à la forme tétragonale du SnO_2 soit la cassiterite. Il est donc recommandé de travailler à des températures comprises entre 400°C et 500°C. Des résultats similaires ont été obtenus par Senguttuvan et Malhotra (47) et par Lin *et al.* (48).

La morphologie de ces électrodes a été regardée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les figures 43 et 44 représentent l'oxyde d'étain obtenu par la méthode de sol-gel à des températures respectives de 300°C et 350°C.

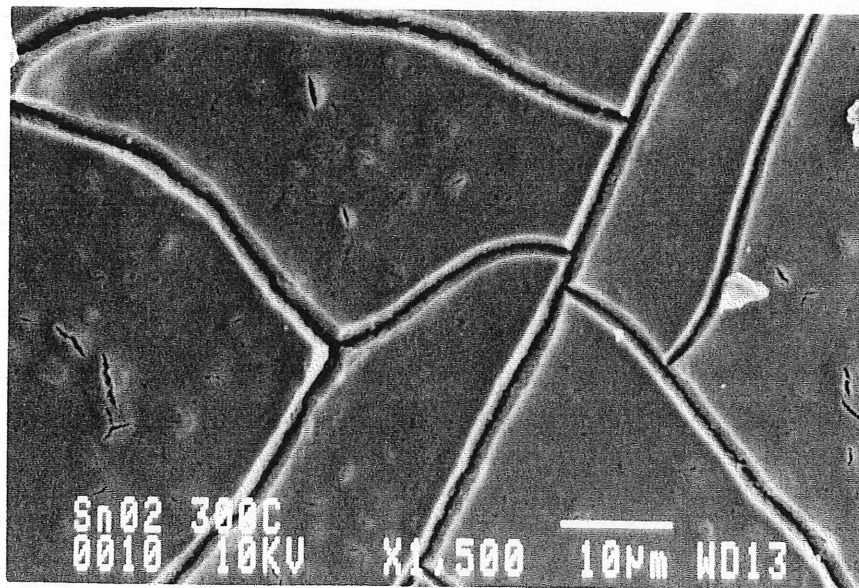


Figure 43. Micrographie de l'oxyde d'étain à 300°C, 1 heure sous O_2 (grossissement x 1500)

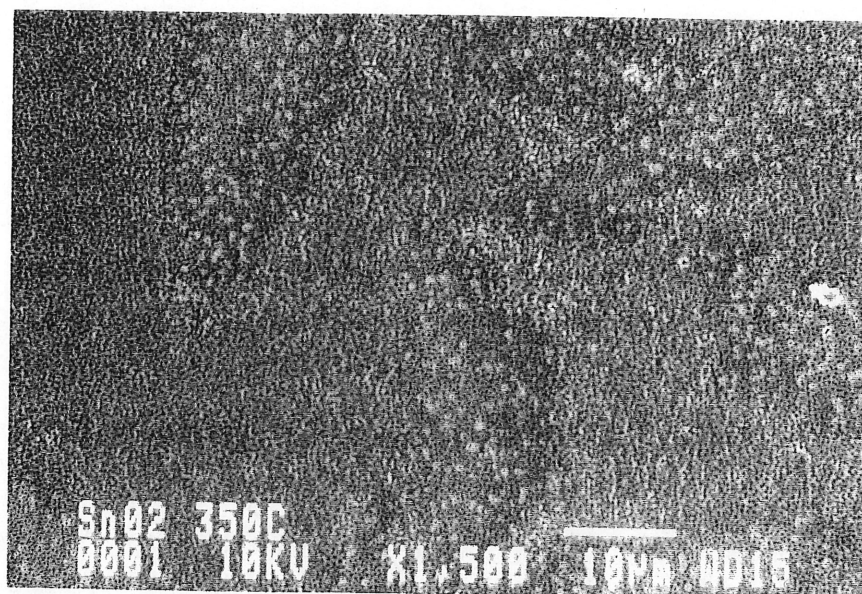


Figure 44. Micrographie de la surface de l'oxyde d'étain à 350°C, 1 heure sous O₂ (grossissement x 1500)

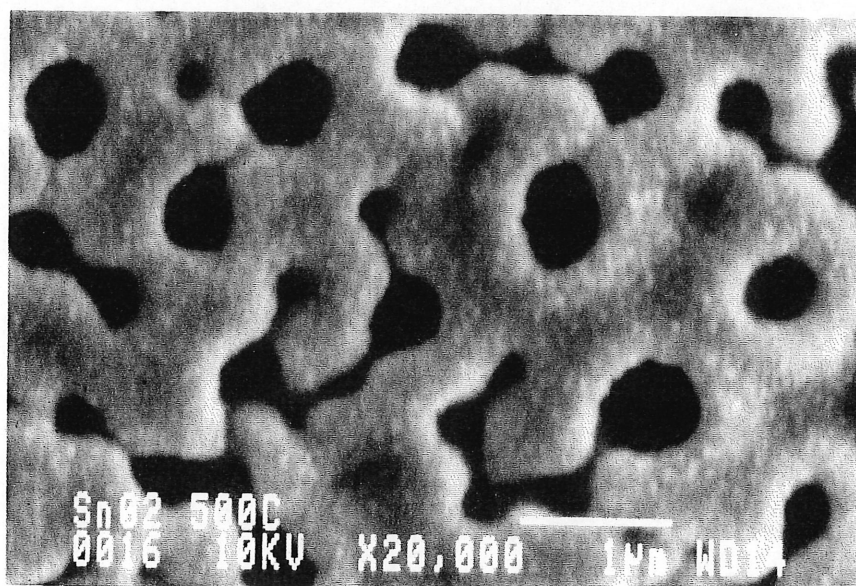


Figure 45. Micrographie de l'oxyde d'étain obtenu à une température de 500°C, 1 heure sous O₂ (grossissement x 20000)

À 300°C, le film d'étain est fissuré à plusieurs endroits et il semble être peu poreux. Ce genre de film ne peut être conducteur puisque les fissures empêchent les électrons de voyager. Une amélioration de la structure de l'oxyde est remarquée à 350°C. Les fissures ont disparu et le film est plus poreux. Le film devient encore plus poreux lorsqu'il est cuit à 500°C comme le démontre la figure 45 obtenue à plus fort grossissement (x 20000).

Il est intéressant de regarder l'effet du temps de cuisson sur l'oxyde d'étain. L'étude a été effectuée à deux températures, 200°C et 300°C, pour divers temps de cuisson sous atmosphère d'oxygène. Les résultats ont aussi été analysés à l'aide de la diffraction des rayons X. La figure 46 montre les diffractogrammes obtenus pour ces deux températures.

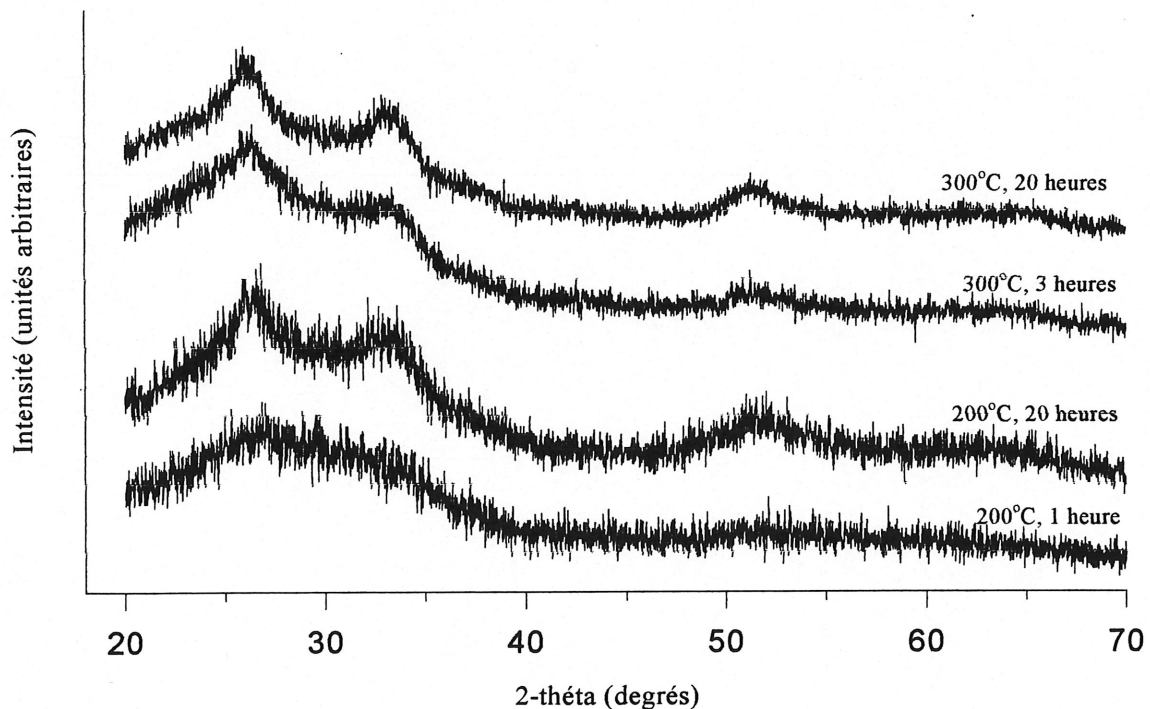


Figure 46. Diffractogramme de l'oxyde d'étain à différents temps de cuisson

Les temps de cuisson améliorent très peu l'amorphicité du film d'oxyde d'étain. À 200°C, le fait de laisser la plaque 20 heures sous oxygène améliore un peu la structure du film, toutefois cette amélioration n'est pas observée à 300°C. D'après ces résultats, il est très difficile d'obtenir des films d'oxyde d'étain à des températures en bas de 300°C même avec des temps de cuisson de 20 heures.

Il est important de noter que le temps de cuisson a beaucoup d'effets à une température de 500°C comme le montre la figure 47. Après 24 heures à 500°C sous atmosphère d'oxygène, les pics associés à l'oxyde d'étain sont beaucoup mieux définis. D'ailleurs, il y a l'apparition d'un pic à 2-théta égal à 30,0 qui est caractéristique de l'oxyde d'étain orthorhombique. Donc à cette température, il y aurait un mélange de cassitérite et d'oxyde d'étain orthorhombique.

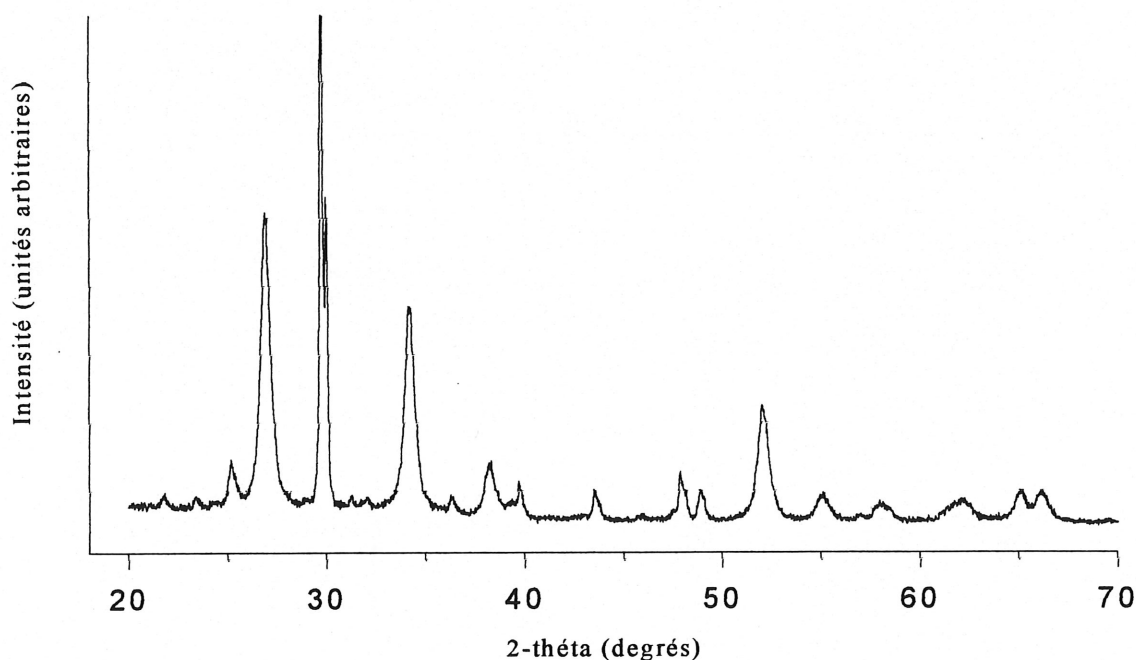


Figure 47. Diffractogramme de l'oxyde d'étain cuit à 500°C pendant 24 heures sous atmosphère d'oxygène.

4.4.3 Effets du gaz utilisé lors de la cuisson

Une étude faite par Chung *et al.* (49) démontre qu'il y a une différence du taux d'oxydation de l'étain en atmosphère d'oxygène ou d'air. Les résultats indiquent que le taux de transformation de l'étain métallique en oxyde sous atmosphère d'oxygène (100%) est plus rapide que dans l'air (20% d'oxygène).

Une étude similaire a été effectuée sur les films d'oxyde d'étain fabriqués à l'aide du four illustré à la figure 6 par la méthode de sol-gel. Les deux plaques de verre ont subi quatre trempages dans la solution d'alkoxyde et elles ont été chauffées à une température entre 400°C et 500°C (la température du four varie beaucoup et peut être un problème pour la reproductibilité des résultats). La première plaque a été chauffée sous atmosphère d'oxygène et l'autre sous atmosphère de 20% d'oxygène. Les films obtenus ont une grande résistance de l'ordre de 10^4 Ohm mesurée par la méthode des quatre pointes. L'oxyde d'étain cuit sous atmosphère d'oxygène est beaucoup plus transparent. Les films obtenus ont été analysés à l'aide de la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont représentés à la figure 48.

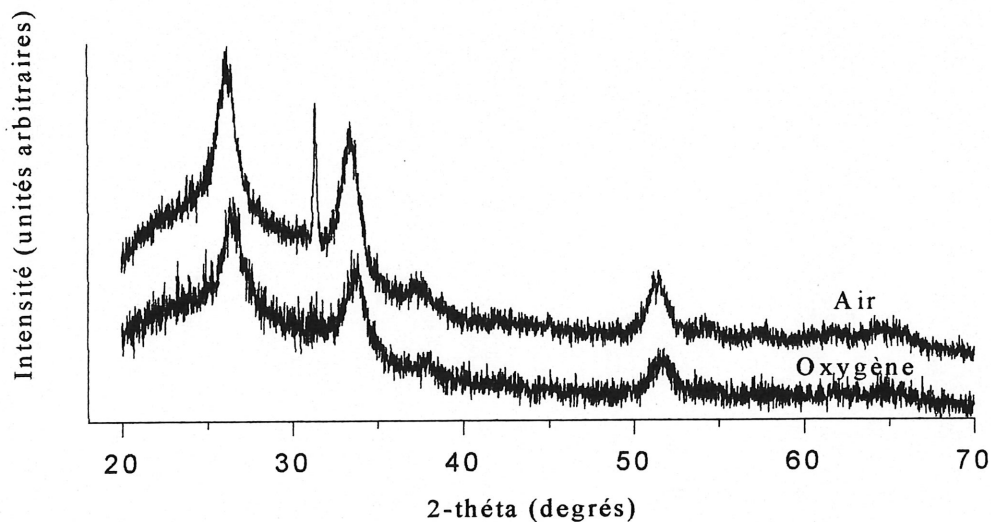


Figure 48. Diffractogramme du film d'oxyde d'étain cuit sous différentes atmosphères

D'après ces résultats, l'emploi d'une atmosphère d'oxygène est nécessaire pour que l'oxyde d'étain soit plus cristallin. C'est pour cette raison que l'oxygène est directement relié au bulleur. Ainsi, l'atmosphère d'oxygène est maintenue dans le four et le taux d'humidité est contrôlé. D'après Chatelon *et al.* (36), le taux d'humidité doit être inférieur à 40% pour obtenir un film homogène et cristallisé. En augmentant le taux d'humidité à 70% le film devient amorphe et non homogène. Le taux d'humidité dans le four illustré à la figure 6 est de 30% environ et il est contrôlé par le débit d'oxygène.

4.4.4 Effets de la vitesse de trempage

Le four est conçu de telle manière qu'il est possible de changer la vitesse du bras. Chatelon *et al.* proposent une vitesse de 8 cm/minute utilisée lors de leurs expériences (36). Dans notre cas, deux vitesses ont été étudiées soit 27 cm/minute et 7 cm/minute. Le premier échantillon a été obtenu après quatre trempages à une vitesse de 27 cm/minute. Le film d'oxyde est jaunâtre et il a une résistance de 3.9×10^6 Ohms obtenue par la méthode des quatre pointes. Par contre, le film d'oxyde obtenu à une vitesse de 7 cm/minute est plus transparent et il a une résistance beaucoup plus faible de 3.8×10^3 Ohms.

D'après ces résultats, il semble qu'il vaut mieux réduire la vitesse du bras. Ainsi, l'oxyde passe beaucoup plus de temps dans le four. Ainsi, il est possible d'obtenir des films d'oxyde plus conducteur.

4.4.5 Effets du dopage avec l'antimoine

Les films d'oxyde d'étain non dopés préparés par la méthode de sol-gel sont très résistants. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le SnO_2 ne contient pas de site vacant d'oxygène. L'ajout d'un dopant, tel que l'antimoine, diminue beaucoup la résistance du film (50). La substitution d'atomes d'étain par l'antimoine dans la matrice du SnO_2 est relativement facile à obtenir par la méthode de sol-gel. Les films obtenus par cette méthode présentent la structure de la cassitérite avec des atomes d'étain substitués (50).

Des études ont été réalisées sur l'effet du dopant sur la conductivité du film d'oxyde d'étain. Les échantillons ont subi divers trempages, le premier dans la solution dopée ou l'autre dans la solution non dopée. Les résultats obtenus concordent avec ceux de Chatelon *et al.* (50). Le tableau 6 montre les résistances mesurées par la méthode des quatre pointes (40,41), pour des plaques de verre ayant subi 6 et 10 trempages.

Tableau 6. Résistances obtenues pour les films d'oxyde d'étain non dopés et dopés à l'antimoine

Solution	Nombre de trempages	Résistance Ohms
Non dopé	6	$5,00 \times 10^4$
Non dopé	10	$3,80 \times 10^3$
Dopé à l'antimoine	6	$0,63 \times 10^4$
Dopé à l'antimoine	10	$1,16 \times 10^3$

On remarque que la résistance est diminuée pour le même nombre de trempages lorsque la solution est dopée. De plus, le nombre de trempages a un effet sur la résistance du film d'oxyde d'étain. Lorsque le nombre de trempages est augmenté, la résistance diminue. Une étude plus approfondie sera effectuée dans la prochaine section.

La morphologie du film d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine a été analysée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Le film d'oxyde d'étain non dopé est un film homogène compact qui est très difficile à observer au microscope électronique à balayage car il ne présente aucun détail.

La morphologie du film dopé à l'antimoine est très différente comme le démontre la figure 49. À un grossissement de 15000 fois, il y a apparition de fissures. Chatelon *et al.* (36) ont obtenu,

eux aussi, des films dopés fissurés. Ils attribuent ces fissures à une cuisson trop rapide. Il est à noter qu'ils ont observé ce phénomène seulement pour les films d'oxyde d'étain dopés et non pour les films non dopés. Ces résultats suggèrent que l'introduction d'une petite quantité d'atomes d'antimoine augmente le stress dans le film. Il faut donc cuire plus lentement les films d'oxyde d'étain dopés. Dans notre cas, il faudrait ralentir la vitesse du bras, mais la plus petite vitesse possible c'est 7 cm/minute.

4.4.6 Effets du nombre de trempage

La méthode de sol-gel permet de superposer plusieurs couches d'oxyde d'étain en faisant plusieurs trempages successifs dans la solution. En variant le nombre de trempages, l'épaisseur et la conductivité du film varient.

Un film d'oxyde d'étain non dopé a été obtenu après un trempage sous atmosphère d'oxygène. L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide d'un appareil TENCOR ayant une résolution de 5 amstrong. Un film de 100nm a été obtenu. Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus par Chatelon *et al* (36) qui ont fabriqué un film de l'ordre de 90nm d'épaisseur.

Les films obtenus après plusieurs trempages ont été analysés par la microscopie électronique à balayage en faisant une coupe latérale de l'échantillon. La figure 50 présente la vue en coupe de l'échantillon dopé ayant subi 10 trempages. À gauche, on voit très bien le support de verre et à droite la résine d'époxy. La bande blanche au milieu représente le film d'oxyde d'étain dopé qui émet beaucoup plus d'électrons. L'épaisseur de ce film est de 2µm environ.

La vue en coupe du film d'oxyde d'étain montre bien l'uniformité du film et son adhérence sur le support de verre. En effet, le film est très adhérent et il est difficilement détachable. Les films d'oxydes d'étain non dopés ont la même épaisseur. Toutefois, le dépôt est un peu moins uniforme.

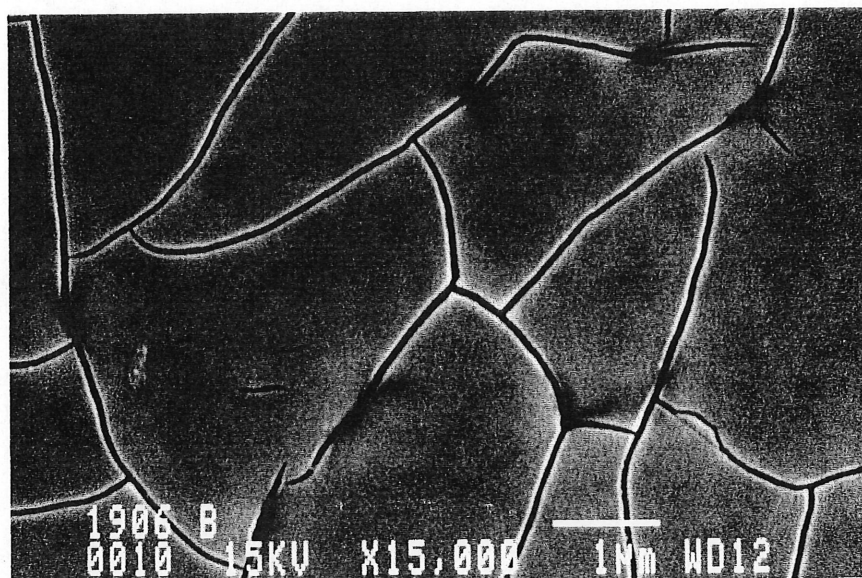


Figure 49. Micrographie du film d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine

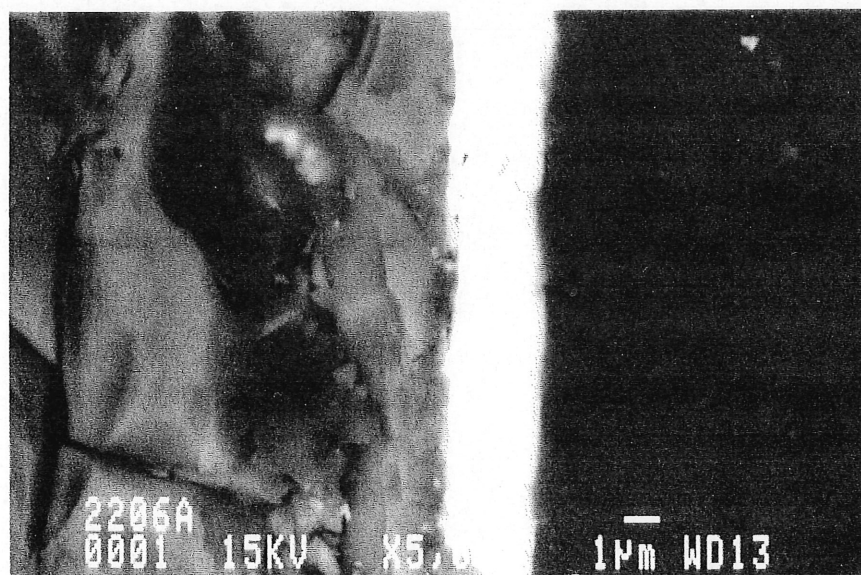


Figure 50. Vue en coupe d'un film d'oxyde d'étain dopé (grossissement x 5000)

Le tableau 7 résume les diverses épaisseurs obtenues en fonction du nombre de trempages des films dopés et non dopés. D'après ces résultats, l'augmentation du nombre de trempages augmente l'épaisseur du film presque proportionnellement.

Tableau 7. Épaisseur des films d'oxyde d'étain en fonction du nombre de trempages

Film d'oxyde d'étain	Nombre de trempage	Épaisseur (m)
Dopé	1	$0,1 \times 10^{-6}$
Non dopé	1	$0,1 \times 10^{-6}$
Dopé	6	$0,6 \times 10^{-6}$
Non dopé	6	$0,5 \times 10^{-6}$
Dopé	10	$2,0 \times 10^{-6}$
Non dopé	10	$2,3 \times 10^{-6}$

Le nombre de trempage a un effet aussi sur la résistance du film. Des études plus approfondies ont permis de trouver une relation entre le nombre de trempages et la résistance du film d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine et non dopé. En effet, plus le nombre de trempages augmente, moins le film d'oxyde d'étain est résistant.

La figure 51 représente le graphique obtenu du logarithme naturel de la résistance mesurée par la méthode des quatre pointes en fonction du nombre de trempages. Ce graphique permet de voir que le film dopé à l'antimoine donne des meilleurs résultats. Ce dernier est moins résistant que le film d'oxyde d'étain non dopé pour différents trempages.

D'ailleurs, l'électrode dopée à l'antimoine ayant subi 10 trempages donne les meilleurs résultats obtenus. La résistivité de cette dernière est de $0,23\Omega\text{cm}$ comparé à $0,88\Omega\text{cm}$ pour l'électrode non dopé. Chatelon *et al.* (51) obtiennent des films dont la résistivité est toujours aux alentours de $1\Omega\text{cm}$ par la méthode de sol-gel comparé à $10^4\Omega\text{cm}$ pour l'oxyde d'étain

déposé par la méthode de vaporisation (32). Ce fait est dû à la présence de nombreux sites d'oxygène vacants lors de la préparation par les techniques de vaporisation.

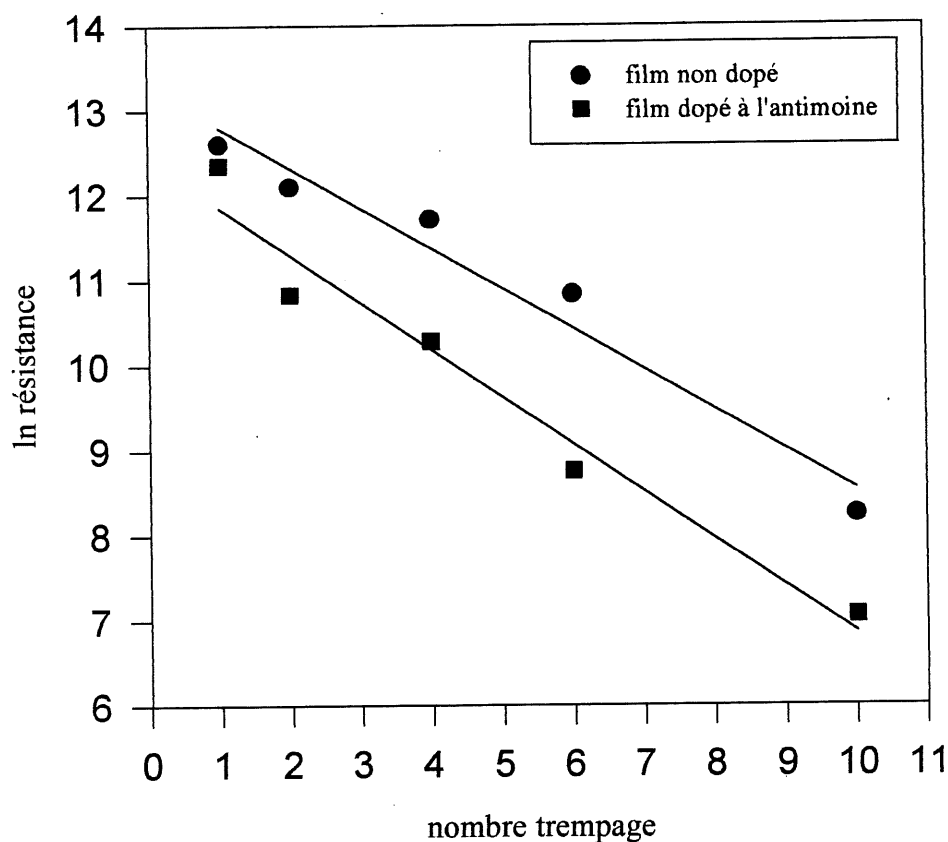


Figure 51. Effets du nombre de trempages sur la résistance du film d'oxyde d'étain

4.4.7 Reproductibilité

Les films d'oxyde d'étain sont difficilement reproductibles surtout lorsque le nombre de trempages est petit. Pour un plus grand nombre de trempages, 6 à 10 trempages, les films sont

reproductibles. Il faut faire plusieurs essais et faire la moyenne des résultats. Les films d'oxyde d'étain dopés à l'antimoine sont plus reproductibles que les films non dopés. Il faut cependant noter que la température du four varie et que cette variation peut avoir des répercussions sur la reproductibilité des résultats.

4.4.8 Étude des électrodes d'oxyde d'étain par voltampérométrie cyclique

Afin de comprendre le comportement des électrodes en solutions des études de voltampérométrie cyclique ont été effectuées. Plusieurs auteurs ont caractérisé par cette méthode les films d'oxyde d'étain déposés sur du verre ou du titane dans divers milieux, HCL, HClO₄, Na₂SO₄ (30, 52, 53). Les études en milieux alcalins sont peu nombreuses (30, 53).

Pour l'étude électrochimique des électrodes, les films d'oxyde d'étain sont déposés sur une plaque de nickel de 1cm² préalablement nettoyée à l'acide nitrique. Une électrode d'oxyde d'étain commercial déposé sur du verre est analysée afin de servir de référence. La figure 52 montre les voltammogrammes obtenus pour l'électrode d'oxyde d'étain commercial déposé sur du verre, pour l'électrode d'oxyde d'étain déposé sur du nickel par la méthode de sol-gel et pour une plaque de nickel. Les mesures ont été effectuées dans le KOH 1M à une vitesse de balayage de 50 mV/s dans la cellule illustrée à la figure 8. L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturé.

L'oxyde d'étain commercial dégage l'oxygène à des potentiels beaucoup plus élevés que l'oxyde d'étain fabriqué au laboratoire par la méthode de sol-gel. De plus, on voit très bien les vagues d'oxydation du nickel à des potentiels de 0,29V et 0,34V pour l'électrode d'oxyde d'étain fabriquée au laboratoire. Toutefois, l'oxyde d'étain semble donner une électrode plus irréversible si on la compare avec la plaque de nickel. Ce résultat démontre bien que le dépôt d'oxyde d'étain ne recouvre pas complètement le nickel et qu'il reste des sites de nickel qui sont accessibles.

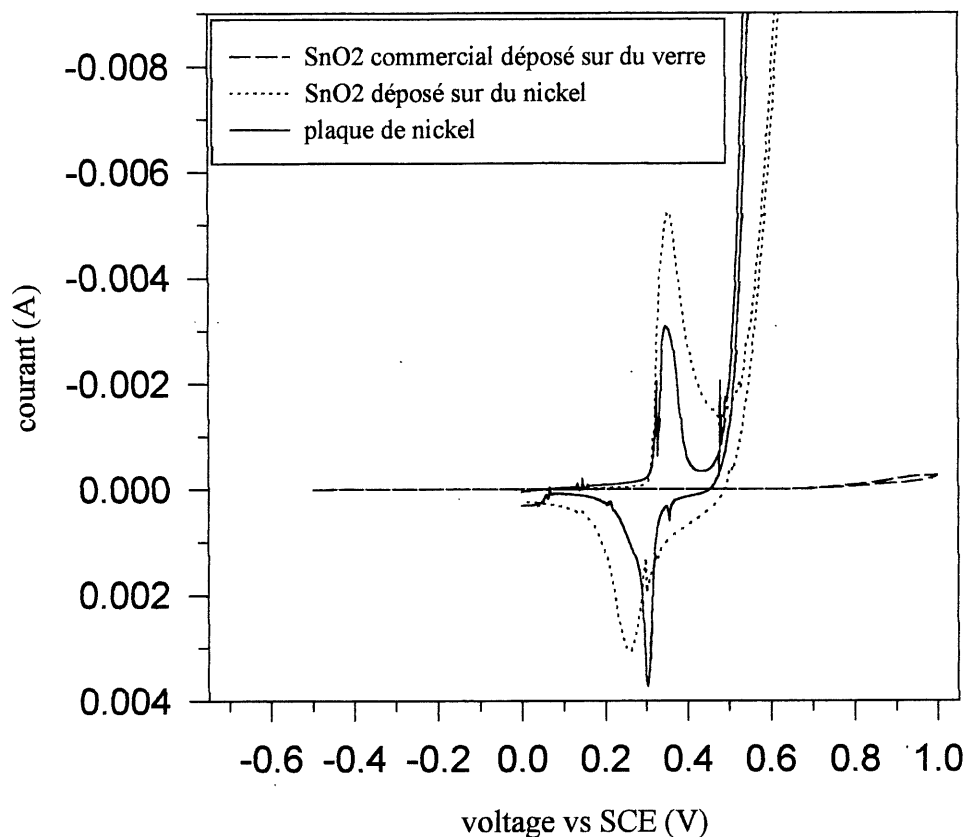


Figure 52. Voltammogramme du film d'oxyde d'étain commercial et fabriqué au laboratoire dans le KOH 1M à 50mV/s.

4.4.8.1 Effets du dopage

Il est intéressant de vérifier l'effet de la présence d'antimoine dans le film de SnO_2 . Les mesures ont été effectuées dans le KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s. Des résultats très intéressants ont été obtenus et ils sont représentés à la figure 53. On voit bien que dans le KOH 1M, les électrodes d'oxyde d'étain dopées et non dopées déplacent le mur de dégagement d'oxygène à des potentiels de 0,6 V au lieu de 0,5 V pour la plaque de nickel. De plus, on voit bien que le dopage ait peu d'effet sur le déplacement du mur d'oxygène. Kötzt *et al.* ont obtenu des résultats similaires avec une électrode d'oxyde d'étain fabriquée par vaporisation sur du titane (31).

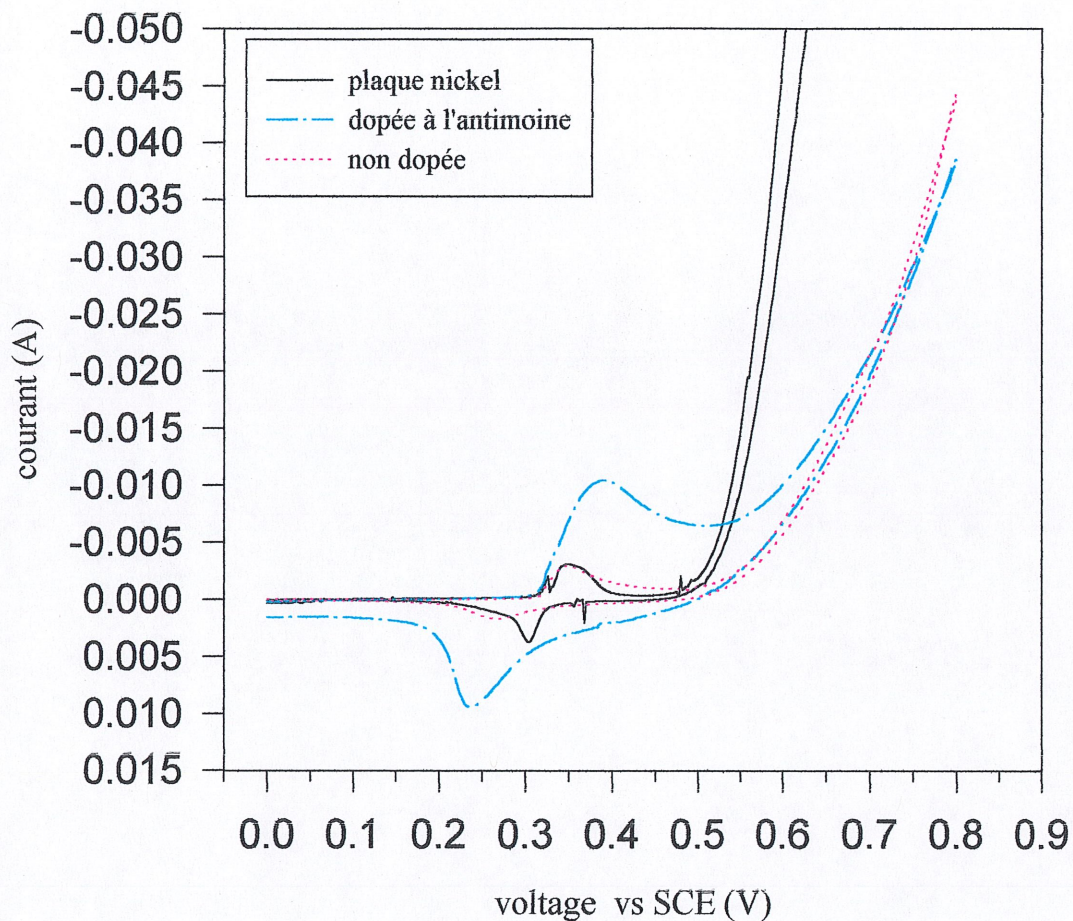


Figure 53. Voltammogramme du film d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine dans le KOH 1M, 50mV/s

4.4.8.2 Effets du nombre de trempages

Le nombre de trempages a beaucoup d'influence sur l'épaisseur et la conductivité des films d'oxyde d'étain. L'étude électrochimique permet de comprendre le comportement de ces électrodes en solution. Les mesures ont été effectuées dans le KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s pour une électrode d'oxyde d'étain non dopée. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 54.

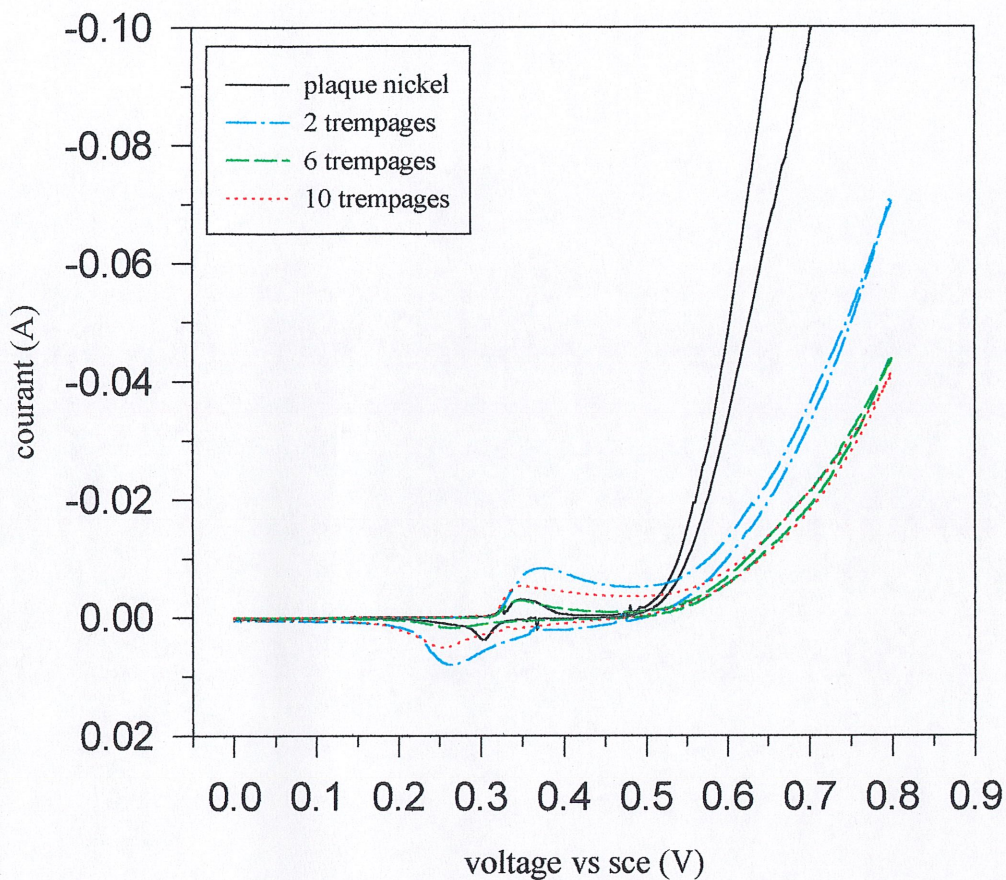


Figure 54. Voltammogramme des électrodes d'oxyde d'étain non dopées ayant subi divers trempages. KOH 1M, 50 mV/s

D'après ces résultats, on remarque que le nombre de trempages a un effet sur le mur dégagement d'oxygène. En effet, ce mur est déplacé de 50 mV par rapport à la plaque de nickel pour une électrode ayant subi deux trempages. De plus, en augmentant le nombre de trempages à 6 et 10, le mur est déplacé d'environ 100 mV par rapport au nickel. Le même phénomène est observé pour les électrodes dopées à l'antimoine.

4.4.8.3 Étude des électrodes d'oxyde d'étain en présence de cyanures

D'après les résultats obtenus précédemment, on sait que le nickel se comporte autrement lorsqu'il est en présence de cyanures. Les électrodes de nickel s'activent et deviennent plus performantes. Il est donc essentiel de vérifier si les électrodes d'oxyde d'étain ont le même comportement en présence de cyanures.

Toutes les études ont été effectuées dans le KOH 1M contenant diverses concentrations de cyanures à 50 mV/s. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée. L'allure des voltammogrammes obtenus ressemble beaucoup au voltammogramme de l'électrode de nickel en présence de cyanures présenté à la figure 3.

L'effet du trempage a aussi été vérifié en présence de cyanures. L'électrode la plus performante obtenue est l'électrode ayant subi 6 trempages. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'électrode ayant subi 10 trempages forme plutôt un film plus épais et passivant. Ce film empêche les cyanures de former un complexe avec le nickel.

La figure 55 montre l'effet de diverses concentrations de cyanures sur l'électrode non dopée ayant subi 6 trempages. On remarque l'augmentation du pic associé à l'oxydation des cyanures lorsque la quantité de cyanures augmente en solution. On remarque, aussi, que la présence de cyanures n'affecte pas le mur de dégagement d'oxygène comme on l'a observé pour l'électrode de nickel. À 0,10 mole de KCN, la vague commence à être déformée.

Enfin, comparons les performances des électrodes d'oxydes d'étain non dopées et dopées. Les études ont été effectuées dans le KOH 1M contenant 0,1 mole de KCN, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 56. L'électrode dopée à l'antimoine est un peu plus performante que l'électrode non dopée puisqu'il y a moins de courant associé pour le dégagement d'oxygène. Évidemment, il y a plus de courant pour détruire les cyanures avec cette électrode. Il est évident sur cette figure que l'électrode la plus performante c'est la plaque de nickel. Ce fait est dû aux divers complexes de cyanures qui activent l'électrode de nickel.

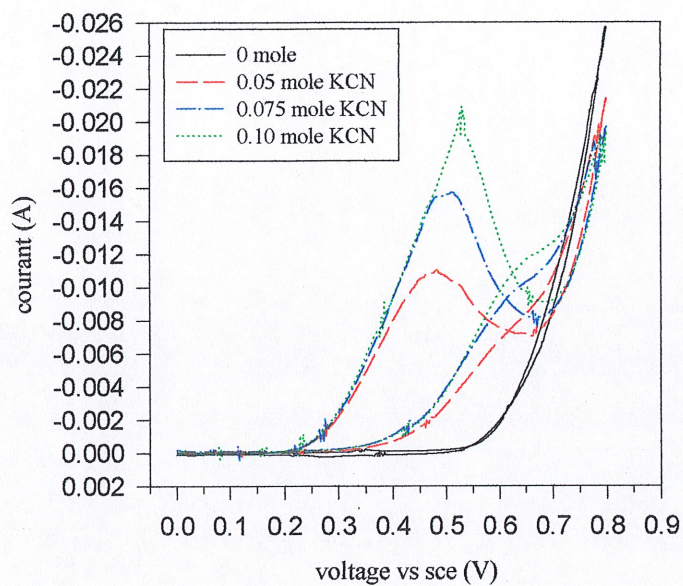


Figure 55. Voltammogramme de l'oxyde d'étain non dopé en présence de diverses concentrations de cyanures, KOH 1M, 50 mV/s

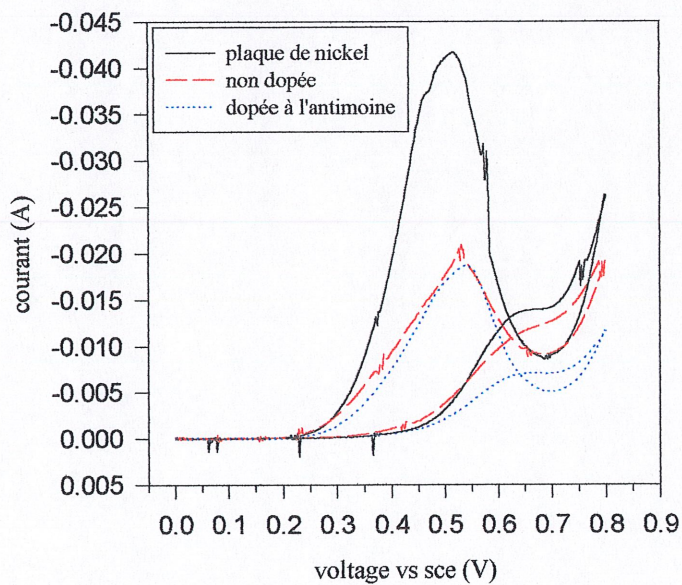


Figure 56. Voltammogramme des électrodes d'oxyde d'étain non dopées et dopées ayant subi 6 trempages en présence de cyanures, KOH 1M, 50 mV/s

4.4.8.4 Reproductibilité des électrodes d'oxyde d'étain

Plusieurs électrodes d'oxyde d'étain ont été fabriquées afin de vérifier la reproductibilité des tests faits par voltampérométrie cyclique. En effet, les tests sont assez concluants. La figure 57 présente les différents voltammogrammes obtenus pour 3 électrodes ayant subi 6 trempages dans une solution non dopée. La différence entre les électrodes est négligeable. Ce phénomène provient surtout de la différence de l'épaisseur, de l'aire de surface et de la qualité du dépôt sur la plaque de nickel.

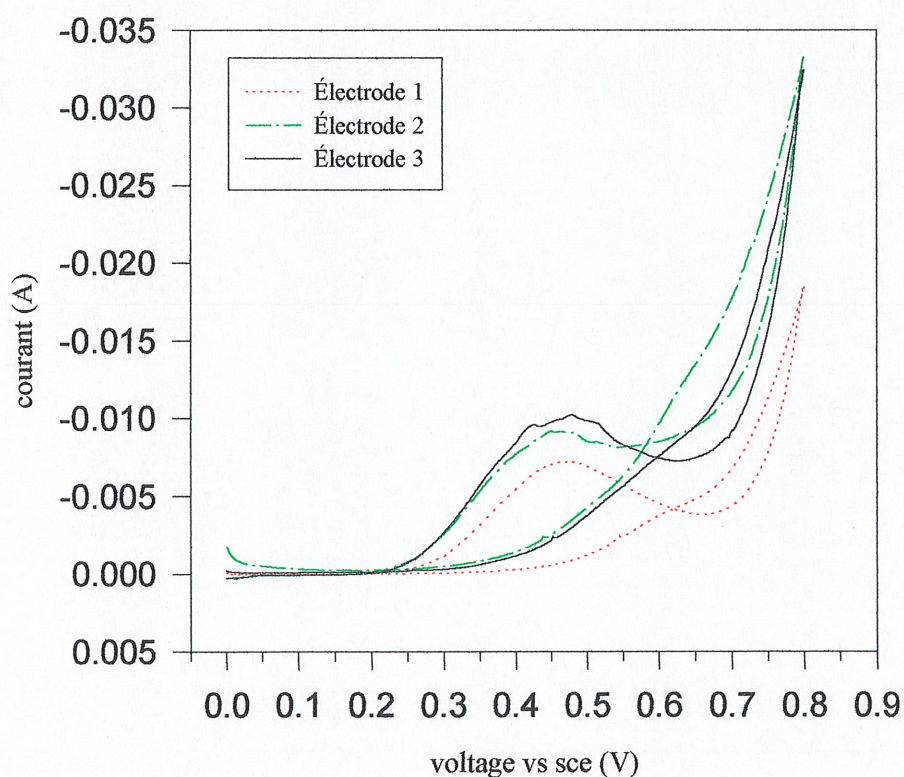


Figure 57. Reproductibilité des voltammogrammes pour l'électrode d'oxyde d'étain non dopé ayant subi 6 trempages, KOH 1M, 50mV/s

4.4.8.5 Effets des chlorures sur les électrodes d'oxydes d'étain

Les électrodes d'oxyde d'étain ne protègent pas le nickel de l'attaque des ions chlorures. Les couches d'oxyde d'étain donnent accès au site du nickel et celui-ci se dégrade rapidement en présence d'ions chlorures.

4.4.9 Caractérisations morphologiques

La morphologie des électrodes d'oxyde d'étain a été analysée par la microscopie électronique à balayage afin de vérifier l'effet d'un traitement électrochimique sur l'électrode. Avant d'être utilisé pour la voltampérométrie cyclique, le dépôt d'oxyde d'étain non dopé est uniforme. Par contre, après avoir subi 25 cycles consécutifs de 0,0 V à 1,0 V, le dépôt est décollé du support et on aperçoit le nickel comme le montre la figure 58. L'analyse élémentaire fut effectuée sur l'électrode et elle est représentée à la figure 59.

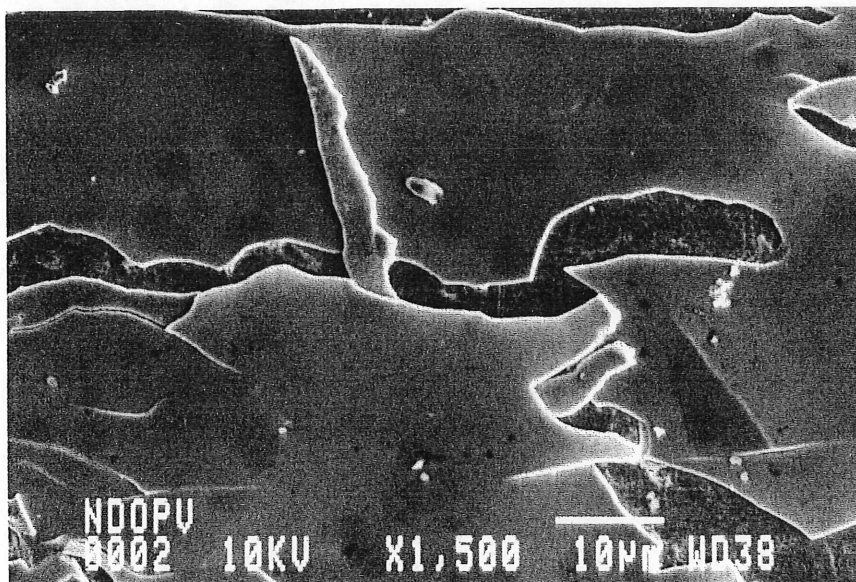


Figure 58. Micrographie de l'électrode d'oxyde d'étain après un conditionnement de 25 cycles (grossissement x 1500)

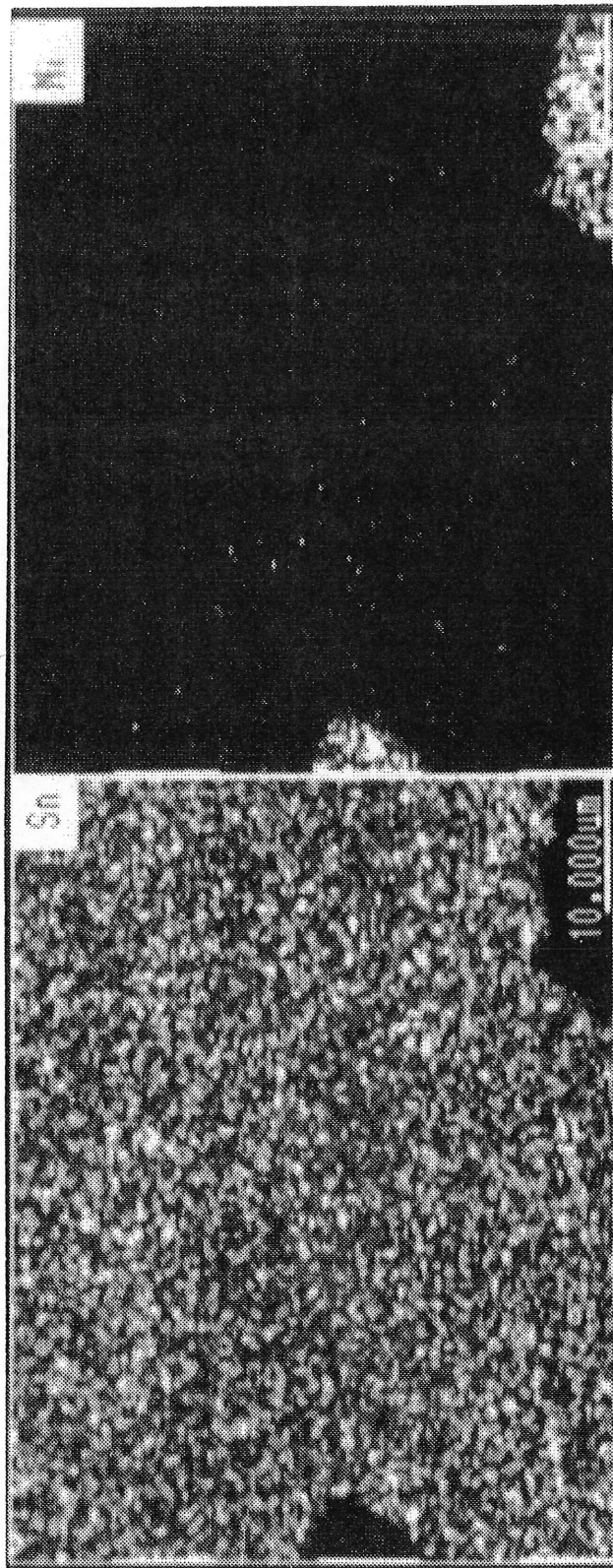


Figure 59. Électrode d'oxyde d'étain non dopée après un conditionnement de 25 cycles
(mapping)

D'après ces analyses, l'électrode est bien recouverte d'étain et le dépôt est assez uniforme. Toutefois, il y a plusieurs endroits où l'étain a disparu et le support de nickel est visible. D'ailleurs, c'est pour cette raison que le film d'oxyde d'étain ne protège pas le nickel des chlorures car il laisse le nickel en contact direct avec ceux-ci.

L'analyse de la surface et l'analyse élémentaire, figure 60, du dépôt d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine sans traitement électrochimique montre que ce dernier est très homogène. Il semble que l'étain et l'antimoine soient dispersés uniformément sur le nickel. Toutefois, il est très difficile de distinguer l'étain et l'antimoine puisque leur raie λ -alpha est très semblable.

Enfin, le dépôt d'oxyde d'étain dopé est plus stable et plus résistant. Après un conditionnement électrochimique, il est fissuré mais pas autant que le dépôt non dopé.

4.4.10 Destruction des cyanures à l'aide d'une électrode d'oxyde d'étain

La décomposition des cyanures à l'aide d'électrode d'oxyde d'étain déposé sur du titane a été étudiée par Fugirava *et al.* (33). D'après leurs résultats, les électrodes d'oxyde d'étain dopées et non dopées offrent de meilleures performances vis-à-vis l'oxydation des cyanures que l'électrode de platine.

Une étude similaire a été effectuée à l'aide d'une électrode d'oxyde d'étain dopée à l'antimoine fabriquée par la méthode de sol-gel sur un support de poudre de nickel pressée. L'électrolyse a été faite à l'aide d'électrode de 4.25 cm^2 d'aire de surface. Une solution de 50 ml de NaOH 1M contenant 26 ppm de cyanures a été utilisée. Un courant de 70 mA a été appliqué. Les deux cathodes utilisées étaient des tiges d'acier inoxydable. Les résultats des électrolyses sont représentés à la figure 61.

D'après ces résultats, l'électrode de platine est la moins performante des électrodes étudiées. Les cercles blancs représentent les résultats obtenus par Fugirava *et al.* (33) dans les mêmes conditions d'électrolyses, mais avec une électrode d'oxyde d'étain dopée à l'antimoine sur un

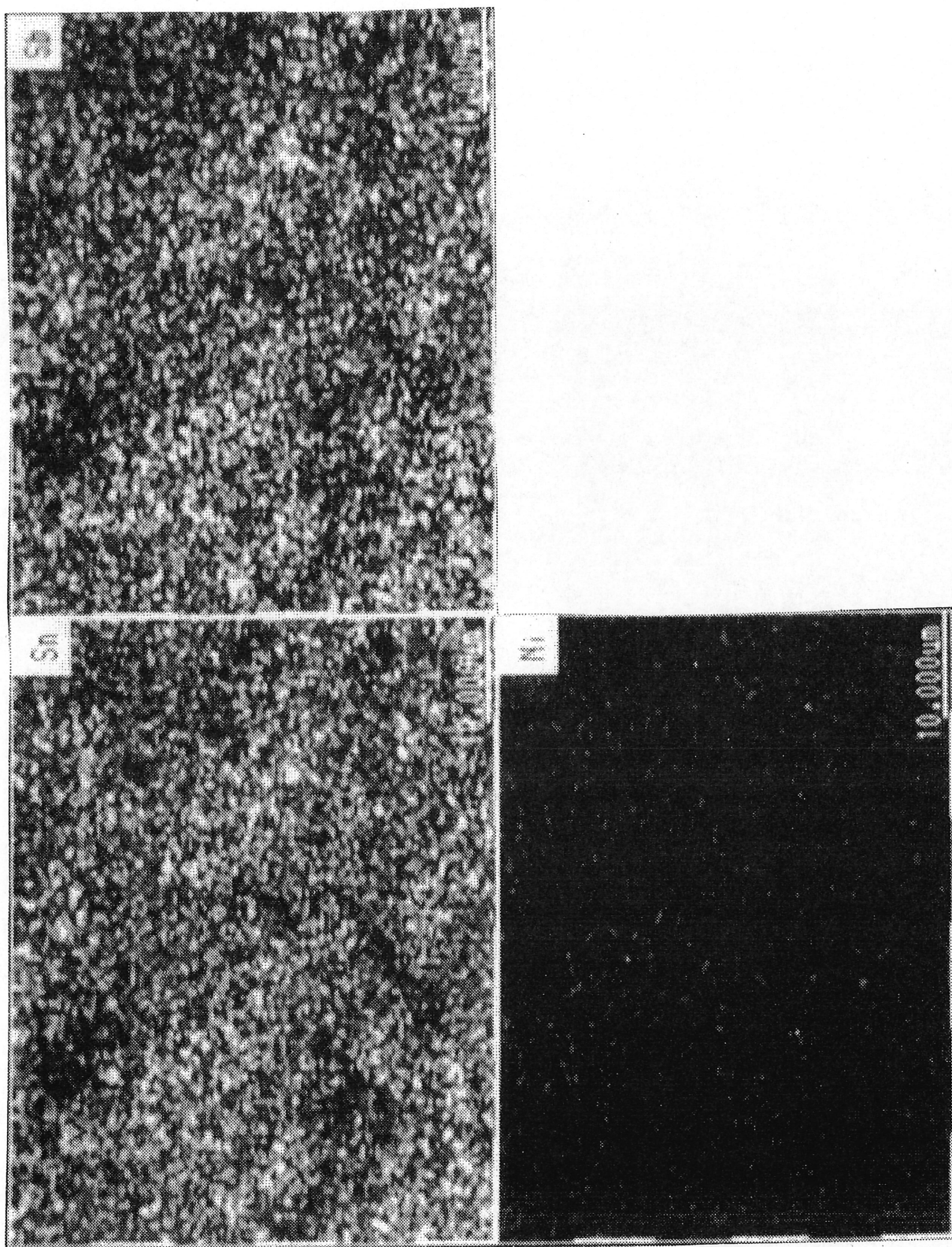


Figure 60. Électrode d'oxyde d'étain dopée à l'antimoine (mapping)

support de titane. Les résultats obtenus par Fugirava et ceux obtenus dans nos laboratoires à l'aide de l'électrode d'oxyde d'étain dopée sur un support de poudre de nickel sont très semblables.

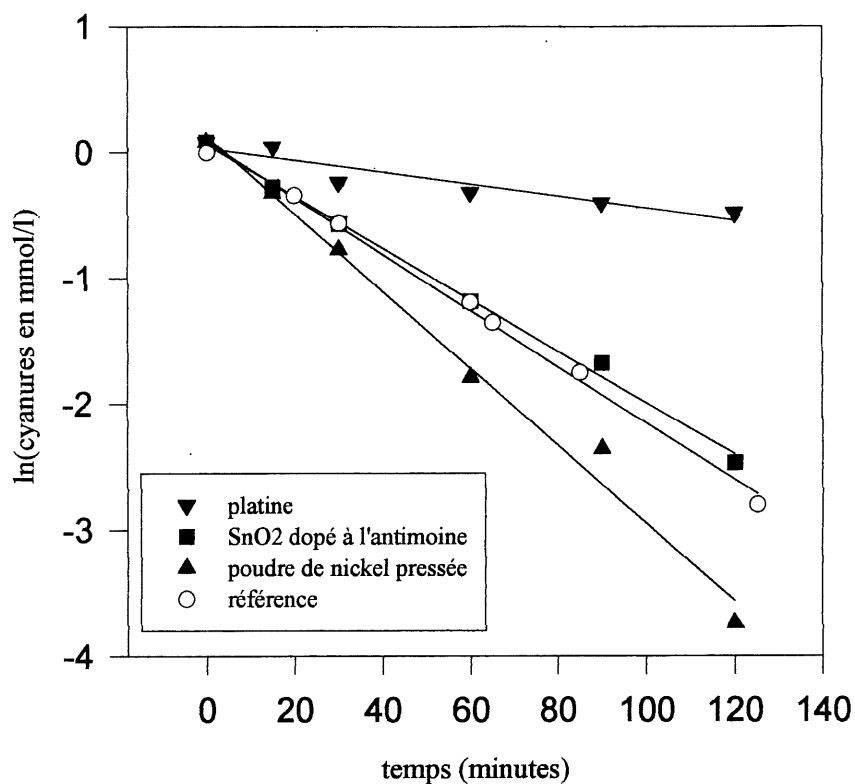


Figure 61. Performances de diverses électrodes vis-à-vis l'oxydation des cyanures

Toutefois, l'électrode de poudre de nickel pressée demeure l'électrode la plus efficace pour la destruction des cyanures. Il semble que le dépôt d'oxyde d'étain diminue les performances de l'électrode de poudre de nickel pressée. Cette observation peut être due à l'obstruction des pores de l'électrode de poudre de nickel par l'oxyde d'étain ou la passivation de l'électrode à cause du film d'oxyde d'étain qui la recouvre.

CHAPITRE 5

DESTRUCTION DES FERROCYANURES ET DES THIOCYANATES

5.1 Introduction

Les effluents provenant des industries de traitements de métaux peuvent contenir plusieurs composés ou complexes de cyanures tels les ferrocyanures, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, les ferricyanures, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ainsi que des thiocyanates, SCN^- .

Les complexes de cyanures de fer, surtout l'ion ferrocyanure, compte parmi les plus stables de la chimie. Ils sont donc très difficiles à détruire. Hendrickson et Daignault (54) démontrent qu'il est possible de détruire les ferrocyanures par ozonolyse ou par l'oxydation en présence de chlore en milieu acide et à haute température. Robuck et Luthy (55) suggèrent plutôt une destruction de ces complexes par une hydrolyse en milieu alcalin à des températures élevées de 165 à 180°C et à des pressions de l'ordre de 100-150 psig. Toutes ces techniques sont peu recommandées pour l'industrie car elles demandent de l'équipement et elles sont dispendieuses.

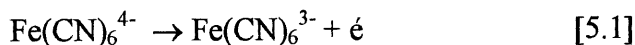
Dans ce chapitre, plusieurs méthodes ont été étudiées pour détruire les ferrocyanures en milieu alcalin et à température ambiante. Il s'agit de l'oxydation par voie électrochimique, l'ozonolyse et la décomplexation à l'aide de l'EDTA.

Enfin, la destruction des thiocyanates par oxydation anodique a aussi été étudiée

5.2 Destruction des ferrocyanide et des ferricyanide

5.2.1 Destruction par voie électrochimique

L'électrolyse est une méthode efficace pour oxyder les ferrocyanures en ferricyanures (54). La réaction à l'anode est donnée par l'équation [5.1].



L'électrolyse des ferricyanures a été effectuée à l'aide d'une électrode de poudre de nickel pressé dans le NaOH 1M à 50°C. Après vingt heures d'électrolyse, la solution est toujours aussi jaune et l'électrode est devenue très noire.

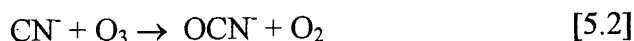
Ces résultats confirment qu'il n'est pas possible de détruire le complexe de cyanures dans ces conditions. Le seul processus à se passer est l'oxydation des ferrocyanures en ferricyanures.

5.2.2 Ozonolyse

L'ozonolyse est effectuée dans une solution de NaOH 1M contenant une très grande quantité de ferricyanures (environ 10000 ppm) à température ambiante. Il s'agit simplement de faire passer de l'ozone dans la solution à l'aide d'un bulleur. Après 2h30 d'ozonolyse la solution devient orangée et il y a une très petite quantité de précipité rougeâtre dans le fond. L'analyse par diffraction des rayons x de ce précipité indique qu'il s'agit de Fe_2O_3 mais en très petite quantité. D'après ces résultats, l'ozonolyse permettrait la décomplexation des ferricyanures mais en très faible quantité puisque d'après l'analyse par ultraviolet la quantité de ferricyanures reste à peu près constante.

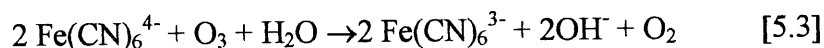
L'ozonolyse de 1000 ppm de $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ dans le NaOH 1M est effectuée pendant 2 heures en chauffant la solution. L'analyse par chromatographie ionique indique que la quantité de $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ diminue peu (environ 100 ppm) et que la quantité de cyanures libres n'augmente pas. D'après ces résultats, l'ozonolyse n'est pas très efficace puisqu'en 2 heures seulement

10% des ferricyanures ont été détruits. De plus, puisqu'il semble ne pas avoir de cyanures libérés donc la décomplexation n'a pas très bien fonctionné. Toutefois, il faut faire attention car même si l'analyse par chromatographie ionique confirme qu'il n'y a pas de cyanures libérés, il est possible que ces cyanures aient déjà réagi avec l'ozone pour former des cyanates comme le décrit l'équation [5.2].



Cette hypothèse a toutefois été rejetée dans notre cas, car la quantité de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ était presque la même qu'au départ.

Ces résultats ne sont pas surprenants et concordent avec la littérature. D'après Hendrickson et Daignault (54) la décomposition des complexes de fer de cyanures n'a pas lieu à des pH plus grands que 3. D'après ces auteurs, les réactions de décompositions sont les suivantes :



Une autre expérience a été réalisée en combinant les deux méthodes. Il s'agit de faire buller de l'ozone dans la solution lors d'une électrolyse. L'étude a été réalisée dans une solution de 50 ppm de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans le NaOH 1M à 75°C. Après 4 heures d'électrolyse, la quantité de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ est restée constante. D'après ces résultats, les deux méthodes ne sont pas du tout performantes.

5.2.3 Décomplexation à l'aide de EDTA

L'acide éthylènediaminetétraacétique, communément appelée EDTA et formulé H_4Y est un agent complexant efficace (56). La structure de ce composé est représentée à la figure 62.

Les quatre groupes carboxylates ainsi que les deux groupements amines forment des liens avec presque tous les cations.

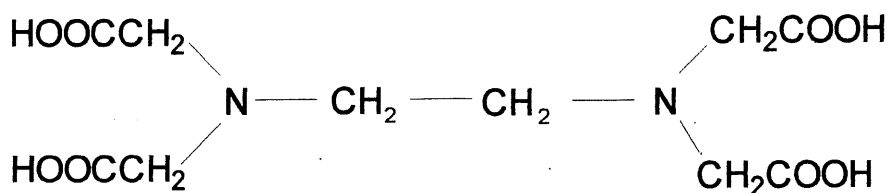


Figure 62. Structure de EDTA

Le EDTA est un agent complexant fort pour le Fe^{3+} . Le logarithme de la constante de stabilité du complexe fer-EDTA est de 25,1 à 20°C (57). La constante de stabilité varie avec le pH et elle est plus élevée pour des pH plus que 10 (57). Donc, il faut être à des pH très élevés si l'on veut que le complexe fer-EDTA soit stable et que le fer se complexe avec le EDTA et libère ainsi des cyanures libres.

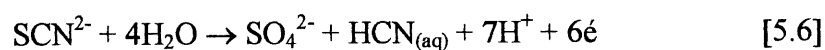
Plusieurs expériences ont été réalisées avec diverses concentrations de EDTA et de DCTA (l'acide trans-diaminocyclohexanetétra acétique). Le logarithme de la constante de stabilité du complexe fer-EDTA est de 29,3 à 20°C (57). Il s'agit d'ajouter une quantité de complexant dans une solution de 100 ppm de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans le NaOH 1M et de laisser agir 2 heures en agitant à 80°C. Toutes les analyses par chromatographie ionique indiquent que la quantité de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ varie très peu et qu'il n'y a pas de libération de cyanures libres. Dans ce cas-ci, il est évident que la décomplexation doit libérer les cyanures et que ceux-ci restent en solution car ils ne se détruisent pas en chauffant la solution. Donc, il est possible de conclure que la décomplexation ne fonctionne pas. Ces résultats peuvent être expliqués par l'équation [5.5].



En solution alcaline le ferricyanure agit comme un oxydant et il retourne au stade de ferrocyanure (58). Le Fe^{2+} a un logarithme de constante de stabilité de 14,3 avec le EDTA donc la réaction de complexation de fer-EDTA ne se produit pas.

5.3 Destruction des thiocyanates par oxydation anodique

En milieu aqueux l'oxydation des thiocyanates est décrite par l'équation finale [5.6] (59).



La figure 63 montre les courbes de destruction des thiocyanates en fonction du temps d'électrolyse pour une température de 50°C et 90°C. Une électrode de poudre pressée de nickel a été utilisée dans une solution de NaOH 1M et pour un courant de 3 ampères.

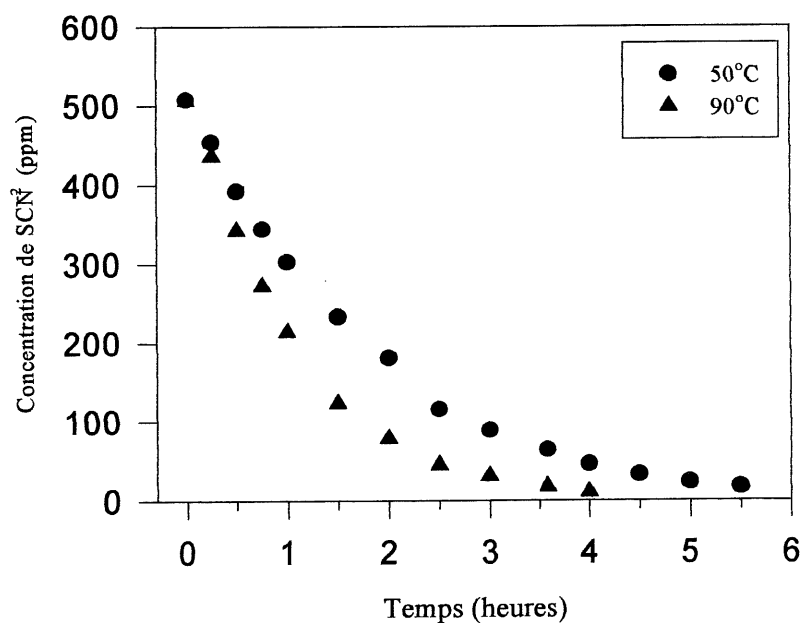


Figure 63. Électrolyse des thiocyanates à différentes températures

La destruction des thiocyanates est plus rapide à haute température. Elle s'effectue en 5h30 environ à 50°C et en 4 heures à 90°C. Le temps nécessaire pour détruire 50% de la concentration initiale est de 75 minutes à 50°C et de 50 minutes à 90° C. Il est à noter que ces résultats sont très reproductibles.

L'influence de la présence de cyanures sur la vitesse de destruction des thiocyanates a été vérifiée pour une électrode de poudre de nickel pressée. L'étude a été réalisée dans le NaOH 1M à 50°C pour un courant de 3 ampères. La figure 64 montre les résultats obtenus en présence et en absence de cyanures.

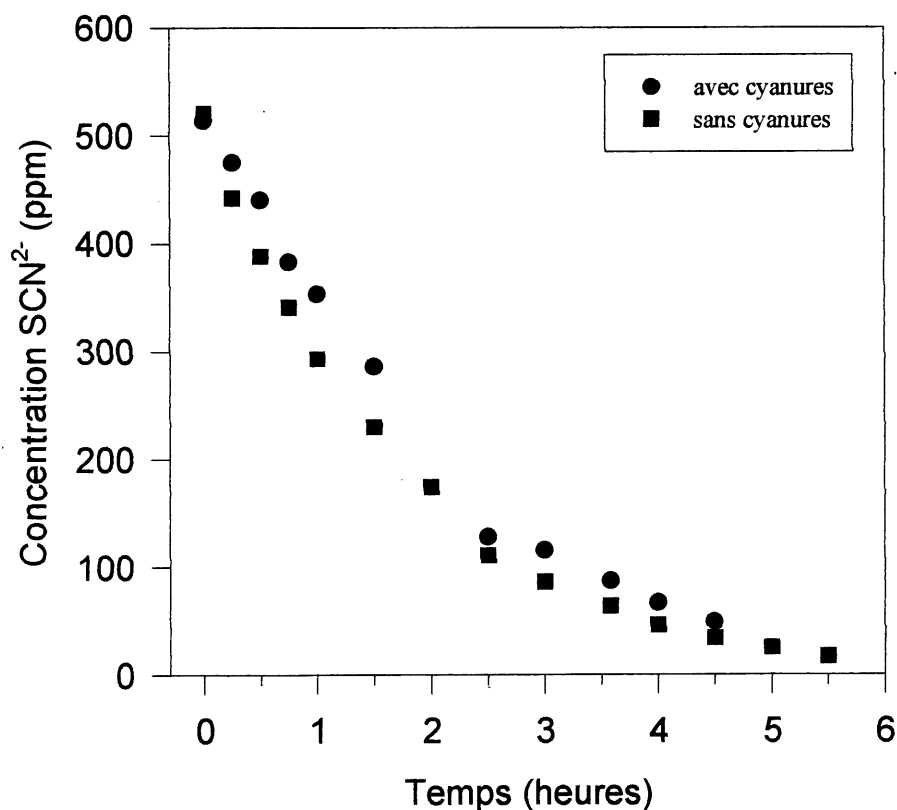


Figure 64. Effet de la présence de cyanures sur la destruction des thiocyanates

On remarque que la présence de cyanures a un effet très faible et même négligeable sur la destruction des thiocyanates. En effet, cette différence entre les courbes est de l'ordre de l'erreur expérimentale. Une étude similaire a été effectuée afin de vérifier l'effet de la présence de thiocyanates sur la destruction de 500 ppm de cyanures. Les résultats sont les mêmes, il n'y a aucune influence sur la destruction des cyanures. Ces résultats s'expliquent par le fait que la destruction des thiocyanates est beaucoup plus lente que la destruction des cyanures.

D'après l'équation [5.6], il y a libération d'ions sulphates lors de l'oxydation des thiocyanates. En effet, il est nécessaire d'étudier l'effet de ces ions sur la vitesse de destruction des cyanures. L'étude a été réalisée avec 500 ppm de cyanures contenant 0.1 M de SO_4^{2-} à 50°C en utilisant un courant de 3 ampères. Les résultats sont tels que les ions sulphates n'ont aucun effet sur la destruction des cyanures.

CONCLUSION

Ces études ont permis de mettre au point des matériaux d'électrodes pour l'électrooxydation des cyanures. En effet, des plaques de nickel, des poudres de nickel pressées ainsi que des films d'oxydes d'étain déposés sur du nickel ont été étudiés dans le but d'améliorer la vitesse de destruction des cyanures.

Les études morphologiques sur les plaques de nickel ont permis de mettre en évidence les différents effets associés aux traitements thermiques, chimiques et électrochimiques. En effet, lors du traitement thermique et chimique en présence d'oxygène, il y a formation de NiO. Ces électrodes ne sont pas très performantes vis-à-vis l'oxydation anodique des cyanures. Lorsque l'électrode subit un traitement électrochimique, il y a formation d'un hydroxyde de nickel qui donne des électrodes plus poreuses et offrant de meilleures performances lors de la destruction des cyanures.

Les études par voltampérométrie cyclique ont permis de voir l'effet de la présence de cyanures sur la plaque de nickel. En effet, lorsqu'il y a des cyanures en solution, le mur de dégagement d'oxygène est déplacé d'environ 0.2V vers des potentiels plus positifs. Ce phénomène est dû à l'absorption des cyanures à la surface du nickel.

Les meilleurs résultats lors de la destruction des cyanures ont été obtenus avec l'électrode de poudre de nickel pressée. Les meilleures conditions d'électrolyse pour détruire les cyanures sont une solution de NaOH 1M, à 50°C et à un courant anodique appliqué de 3 ampères. Ces électrodes sont très reproductibles et elles sont très stables. De plus, il est possible d'utiliser plusieurs fois l'électrode sans que ces performances soient diminuées. Enfin, l'électrode de poudre de nickel résiste très bien à la présence de fluorures.

Nous avons mis au point un appareil capable de déposer des films d'oxydes d'étain de façon contrôlée sur un support de verre ou de nickel. Un contrôle adéquat de la vitesse de trempage,

du taux d'humidité et de la température du four à 400°C permet d'obtenir un film de 100nm d'épaisseur par trempage. La nature du film peut être modifiée par l'introduction d'alkoxyde d'antimoine dans la solution d'alkoxyde d'étain ce qui a permis d'obtenir un film beaucoup plus conducteur.

Les études de la morphologie du film d'oxyde d'étain ont permis de vérifier l'influence de divers paramètres sur le film. De plus, ces études ont permis de constater que le recouvrement du film sur le support est uniforme. Des études par voltampérométrie cyclique ont permis de mettre en évidence l'influence du film sur une électrode de nickel. En effet, les performances de ces électrodes vis-à-vis l'oxydation anodique des cyanures sont moindres que l'électrode de poudre de nickel pressée.

Enfin, les électrodes de poudre de nickel pressée ont été testées pour différents complexes de cyanures et pour les thiocyanates. Dans le cas des ferrocyanures, les résultats sont décevants et ils ne sont pas assez concluants pour appliquer la technologie en industrie. Toutefois, dans le cas des thiocyanates, de très bons résultats ont été obtenus. Donc, cette technologie est favorable malgré qu'elle permette de détruire les thiocyanates beaucoup plus lentement que les cyanures.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. GOYER, Rapport sectoriel: bureau d'étude sur les substances toxiques, Environnement Québec, octobre 1980
2. G. LEDUC, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, **35**, 166 (1978)
3. Ministère de la santé et du bien-être social, Dans Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada, Édité par Gouvernement du Canada, Ottawa, 1978, p.84
4. Environnement Canada, <http://www.npri-inrp.com/gfo1f.cmf>
5. B. DABOYAL, G. CANUEL et G.FRANCOEUR, Dans Guide technique général sur les eaux résiduelles, Édité par Gouvernement du Québec par le Ministère de l'environnement, Québec, décembre 1996
6. Ministère de l'environnement et de la faune du Québec, Dans Bilan annuel de conformité environnementale, Québec, 1993, p.22
7. J. GREEN, Metal finishing journal, août, 129 (1972)
8. G.E. MAPSTONE, Environmental Engineering conference Camberra, juin, 123 (1977)
9. V.A CROWLE, Water Poll. Cont., 636 (1972)
10. J-P. WIAUX, Chimie Nouvelle, **6**, 693 (1988)
11. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Pharm. J. , **44**, 100 (1863)
12. H. SCHMIDT, Anorg. Allg. Chem., **293**, 214 (1957)
13. B.T SAWYER, J. Electroanal. Chem. , **5**, 195 (1963)
14. J.K. EASTON, Plating, **53**, 1341 (1966)
15. E.A GOAOUI, R.E.W JANSON et C. MOVELAND, J. Appl. Electrochem, **12**, 69 (1982)
16. G.H. KELSALL, J. Electrochem. Soc., **138**, 108 (1991)
17. P. TISSOT et M. FRAGNIERE, J. Appl. Electrochem, **24**, 509 (1994)
18. M.R. HILLIS, Transactions of the institute of metal finishing, **53**, (1975)
19. B. WELS, D.C. JOHNSON, J. Electrochem. Soc., **137**, 2785 (1990)

20. T. ARIKADO, C. IWARUKA, H. YONEYAMA et H. TAMURA, *Electrochimica Acta*, **21**, 1021 (1976)
21. F. HINE, M. YASUDA, T. IIDA et Y. OGATA, *Electrochimica Acta*, **31**, 1389 (1986)
22. H. TAMURA, T. ARIKADO, H. YONEYAMA et Y. MATSUDA, *Electrochimica Acta*, **19**, 273 (1974)
23. H. WENDT et V. PLZKA, *Electrochimica Acta*, **28**, 27 (1983)
24. L.M.M. DE SOUZA, F.P. KONG, F.R. MCLARNON et R.H. MULLER, *Electrochimica Acta*, **42**, 1253 (1997)
25. M. VUKOVIC, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 878 (1994)
26. G.H. KELSALL, S. SAVAGE et D. BRANDT, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 117 (1991)
27. H. DUMONT, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1994
28. J.M. LALANCETTE, H. MÉNARD et E. POTVIN, Brevet No 4,886,591 US PATENT, 1989
29. Z. M. JARZEBSKI, J. P. MARTON, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 199 (1976)
30. B. CORREA-LOZANO, C. COMNINELLIS et A. DE BATTISTI, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 683 (1996)
31. R. KOTZ, S. STUCKI, B. CARCER, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 14 (1991)
32. F. JAVIER YUSTA, M.L. HITCHMAN et S.H. SHAMLIAM, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1421 (1997)
33. C.S. FUGIVARA, P.T.A. SUMODJO, A.A. CARDOSO et A.V. BENEDETTI, *Analyst*, **121**, 541 (1996)
34. Y.P. YADAVA, *Materials Chemistry and Physics*, **48**, 263 (1997)
35. M. DIGIULIO, A. SERRA, A. TEPORE, R. RELLA et P. SICILIANO, *Materials Science Forum*, **203**, 143 (1996)
36. J.P. CHATELON, C. TERRIER, E. BERNSTEIN, R. BERJOAN, J.A. ROGER, *Thin solid films*, **247**, 162 (1994)
37. D.C. BRADLEY, *Progr. Inorg. Chem.*, **2**, 303 (1960)
38. B. MAHDAVI, A. LAFRANCE, A. MARTEL, J. LESSARD, H. MÉNARD et L. BROSSARD, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 605 (1997)
39. Y. KOBAYASHI, M. OKAMOTO et A. TOMITA, *J. Mater. Sci.*, **31**, 6125 (1996)

41. L.B. VALDES, Proceeding of the IRE, 420 (1954)
42. Dionex technical note 11 R
43. W.F. KOCH, Journal of research of the national bureau of standards, **88**, 157 (1983)
44. Méthode 412L, Dans Standard Methods for the examination of water and wastewater, 16^e édition, Édité par American Public Health Association, Washington, 1985
45. F. MORIN, L.C. DUFOUR et G. TRUDEL, Oxidation of metals, **37**, 39 (1992)
46. B.E CONWAY, M.A SATTAR et D. GILROY, Electrochimica Acta, **14**, 677 (1969)
47. T.D. SENGUTTUVAN et L.K. MALHOTRA, Thin Solid Films, **289**, 22 (1996)
48. Y.J LIN et C.J WU, Surface and Coatings technology, **88**, 239 (1996)
49. Y.S. CHUNG, A. HUBENKO, L. MEYERING, M. SCHADE, J. ZIMMER et T. REMMEL, J. Vac. Sci. Technol. A, **15**, 1109 (1997)
50. C. TERRIER, J.P. CHATELON, R. BERJOAN et J. A. ROGER, Thin Solid Films, **263**, 37 (1995)
51. J.P. CHATELON, C. TERRIER et J.A. ROGER, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **10**, 185 (1997)
52. H.A LAITINEN, C. A. VINCENT et T.M. BEDNARSKI, J. Electrochem. Soc., **115**, 1024 (1968)
53. L. LIPP et D. PLETCHER, Electrochimica Acta, **42**, 1091 (1997)
54. T.N HENDRICKON et L.G. DAIGNAULT, Journal of the SMPTE, **82**, 727 (1973)
55. S.J. ROBUCK et R.G. LUTHY, Wat. Sci. Tech., **21**, 547 (1989)
56. D.A SKOOG et J.J LEARY. Principles of the instrumental analysis. Saunders College publishing, Forth Worth, 1992, p.492
57. G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative, Édité par, Masson, Paris, 1974
58. A. BRUYLANTS, J.C. JUNGERS et J. VERHULST, Chimie générale, Édité par Librairie Universitaire, Louvain, 1961, **2**, p.469
59. A.J. BARD, Encyclopedia of electrochemistry of the element, Édité par Allen J. Bard, Marcel Decker, New York , N.Y., 1993, p.214